ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

83. BAND, 3. HEFT
MIT 65 TEXTABBILDUNGEN UND 2 TAFELN
(AUSGEGEBEN AM 15. JUNI 1952)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1952

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage: 16. u. 30. X., 13. u. 27. XI., 11. XII. 1952

Monatshefte für Chemie

1. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. jeden Monats gerader Zahl; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten. Für das Ausland gelten Auslandspreise.

2. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Zeilen) beigefügt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

3. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Figuren, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form, Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949) zu schreiben. Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, gute Textierung von Figuren und Tabellen hilft Raum sparen.

4. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt. Die Herausgeber prüfen die Einsendungen und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 7).

5. Kurze Mitteilungen (bis zu 3 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 4.

6. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über, und zwar bis zum 31. Dezember des Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Daher können nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher an keiner Stelle veröffentlicht wurden und die sich der Verfasser verpflichtet, auch später nirgends anders zu veröffentlichen.

7. Die Verfasser erhalten eine Fahnenkorrektur; mit dieser ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

8. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

9. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

83. Band / 3. Heft

Seite

Grubitsch, H. Über Sauerstoff-Depolarisationsströme an Platinelektroden 549

Nowotny, H. und G. Szekely. Über einige Germanate 568

Gutmann, V. Komplexe Chloride IV 583

Breitenbach, J. W., J. Derkosch und F. Wessely. Energetik der Bildung hochmolekularer Polypeptide 591

Werner, E. und N. Konopik. Das Verhalten von Natriumpolysulfiden an der Quecksilber-Tropfkathode 599

Kahovec, L. und K. W. F. Kohlrausch. Über die Ramanspektren der Oxime. II 614

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Über Sauerstoff-Depolarisationsströme an Platinelektroden*.

Von

H. Grubitsch.

Aus dem Institut für Anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Helsinki.

Mit 9 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

In einer Reihe von Veröffentlichungen[1–8] wurde über die Stromeferung berichtet, die in einem Element: Platin gegen eine unpolarisierare Elektrode auftritt, wenn man den Reststrom eine gewisse Zeitdauer nterbricht und den Stromkreis sodann neuerlich schließt. Während ieser Unterbrechungsdauer diffundiert Sauerstoff aus dem sauerstoffaltigen Elektrolyten zur Platinelektrode und wird an dieser adsorbiert. Beim neuerlichen Schließen des Stromkreises fließt dann ein Strom, essen Menge bis zum Erreichen des ursprünglichen Ruhestromes als Maß für die Sauerstoffbeladung der Platinelektrode angesehen wird[1].

Da der Mechanismus der Stromlieferung noch durchaus nicht klar rscheint, insbesondere die Abhängigkeit vom pH-Wert des Katholyten nd vom Potential der unpolarisierbaren Anode nicht bekannt waren, urden weitere Untersuchungen in dieser Richtung vorgenommen.

Es wird allgemein angenommen[9], daß der Reststrom, der in einer erartigen Elektrodenkombination fließt, als reiner Sauerstoff-Diffusionsrom anzusehen ist; daß dieser Reststrom also lediglich nach dem

---

* Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1] *F. Tödt, R. Freier* und *W. Schwarz*, Z. Elektrochem. **53**, 132 (1949).

[2, 3] *F. Tödt*, Arch. Metallk. **1**, 249 (1947); **3**, 273 (1949).

[4, 5] *F. Tödt*, Werkst.-Korr. **1**, 49—51, 244—247 (1950).

[6] *F. Tödt*, Z. Elektrochem. **54**, 485 (1950).

[7] *H. Grubitsch*, Werkst.-Korr. **2**, 85—89 (1951).

[8] *H. Grubitsch* und *F. Tödt*, Werkst.-Korr. **2**, 415—16 (1951).

[9] Z. B.: *W. J. Müller*, Korr. Metallsch. **16**, 1—10, 365—396 (1940); , 1, 123 (1942).

1. *Fick*schen Gesetz nach $i_D = \frac{\nu F D O (C_0 - C)}{\delta}$ von der Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten C_0 und von der Dicke der *Nernst*schen Diffusionszone δ abhängig ist. In der Formel bedeuten: ν die Ladungsänderung des Depolarisators, F die *Faraday*sche Konstante, D die Diffusionskonstante und O die Oberfläche. C, die Konzentration des Depolarisators an der Elektrodenoberfläche, wird gleich Null angenommen.

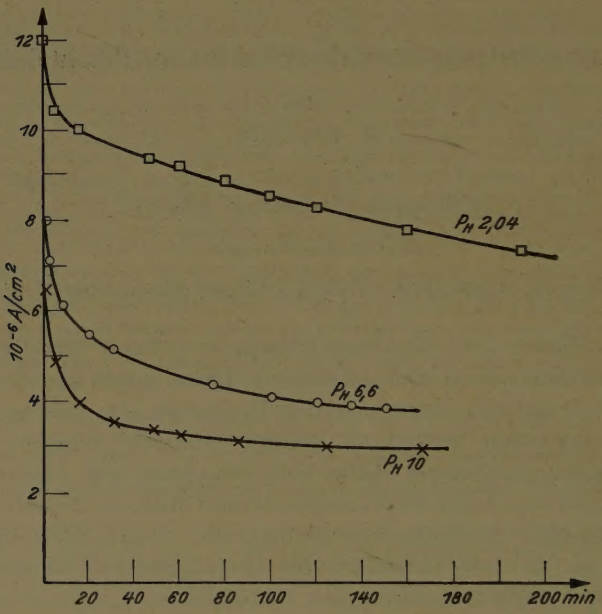


Abb. 1. *Reststrom* eines Elementes (20° C): Pt | 0,1 n Elektrolyt || ges. $CdSO_4$ | Cd in Abhängigkeit von der *Zeit*. Durch den Katholyten wurde ständig ein Luftstrom geleitet.

Nach dieser Gleichung soll der Diffusionsstrom von den Elektrodenpotentialen, dem Widerstand der Zelle und dem pH-Wert des Elektrolyten unabhängig sein. Infolge der unvermeidlichen Konvektionsströmungen besitzt δ in ruhenden Lösungen den Wert 0,05 bis 0,1 cm[10]. Auch unter Berücksichtigung der modernen hydrodynamischen Diffusionstheorie erhält man einen, dem 1. *Fick*schen Gesetz analogen Ausdruck, in welchem lediglich die physikalische Bedeutung der Diffusionsschicht geändert, der numerische Wert jedoch von derselben Größenordnung ist[11].

---

[10] *S. Glasstone*, Introduction to Electrochemistry, S. 451. New York. 1949. — *N. D. Tomashow*, Chem. Abstr. 38, 4555 (1944).

[11] Z. B.: *I. N. Agar*, *Electrode Processes* (1947), Discuss. Faraday Soc. I, S. 26, 32. — *B. Levich*, ibid., S. 37.

I. Abhängigkeit vom pH-Wert.

Es wurde zunächst die Abhängigkeit des Ruhestromes in einem Element: Pt | 0,1 n Elektrolyt, luftgesättigt, 20° C || ges. NaCl | Bi, in Abhängigkeit vom pH-Wert des Elektrolyten gemessen. Die unpolarisierbare Anode — ges. NaCl/Bi — wurde gewählt, weil das Potential dieser Elektrode ($\varepsilon_{H_0} = -0{,}005$ V) sehr nahe dem Potential der Normalwasserstoffelektrode liegt. Vor jedem Versuch wurde die Platinelektrode mit konz. Salpetersäure und destilliertem Wasser gereinigt und anschließend elektrisch geglüht. Es wurde mit besonderer Sorgfalt darauf geachtet, daß eine Vergiftung der Elektrode möglichst ausgeschlossen

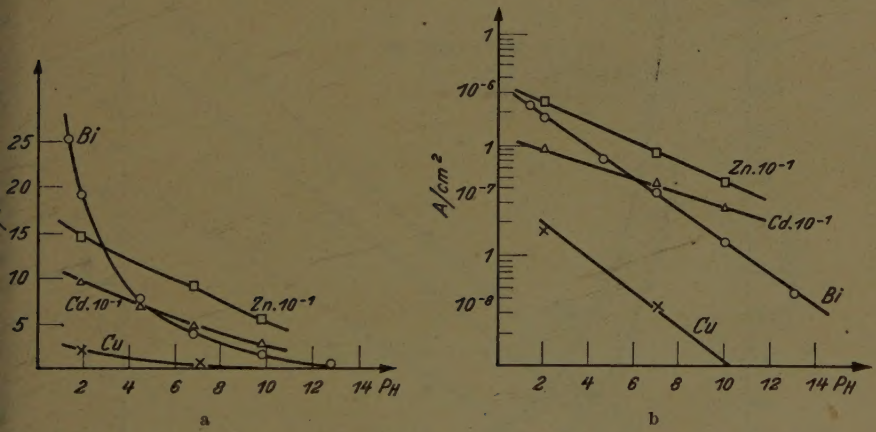


Abb. 2. *Ruheströme* nach 1 Std. Stromfluß, in Abh. vom pH-Wert für *verschiedene Anoden* von Elementen des Typs: Pt | 0,1 n luftgesätt. Elektrolyt || unpolarisiert. Anode. a) Stromdichten selbst, wobei Zn- und Cd-Kurven mit 10 zu multiplizieren; b) Logarithmen der Stromdichten (20° C). Luftgerührte Katholyte.

war. Während der Versuche wurde dauernd ein gereinigter Luftstrom durch die Lösung geleitet, um eine Verarmung des Sauerstoffgehaltes in der Nähe der Elektrode auszuschließen. Trotzdem nahm die Stromstärke im Verlaufe von einigen Stunden dauernd ab, um allmählich konstant zu werden. Abb. 1 zeigt einige derartige Stromdichte-Zeitkurven, wobei ges. $CdSO_4$/Cd als unpolarisierbare Anode verwendet wurde. Der innere Widerstand der Zellen mit Bi bzw. Cd-Anoden betrug etwa 150 Ohm. Diese Abnahme der Stromstärke wird auf eine Verringerung der Aktivität der blanken Platinelektrode zurückgeführt[12–14]. Als Elektrolyte wurden 0,1 n HCl, pH = 1,5; *Veibel*-Puffer pH = 2,04; *Michaelis*-Puffer pH = 4,65; 0,1 n NaCl pH = 6,6; 0,1 n

[12] *H. Reischauer*, Z. physik. Chem., Abt. B **26**, 399—412 (1934).
[13] *P. M. Bryant* und *G. E. Coates*, Electr. Proc., S. 115 (1947).
[14] *G. Armstrong* und *J. A. V. Butler*, Electr. Proc., S. 124; J. chem. Soc. London **1934**, 743.

($Na_2CO_3 + NaHCO_3$) pH = 10,0; 0,1 n NaOH verwendet. Obwohl die Löslichkeit des Sauerstoffes sowie der Diffusionskoeffizient in diesen Lösungen praktisch unverändert bleibt, ist das Diffusionsgesetz nicht anwendbar. In weiteren Versuchsreihen wurde der Ruhestrom gegen die unter III genannten Anoden bestimmt. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, besteht eine ausgeprägte Abhängigkeit des Ruhestromwertes von dem pH.

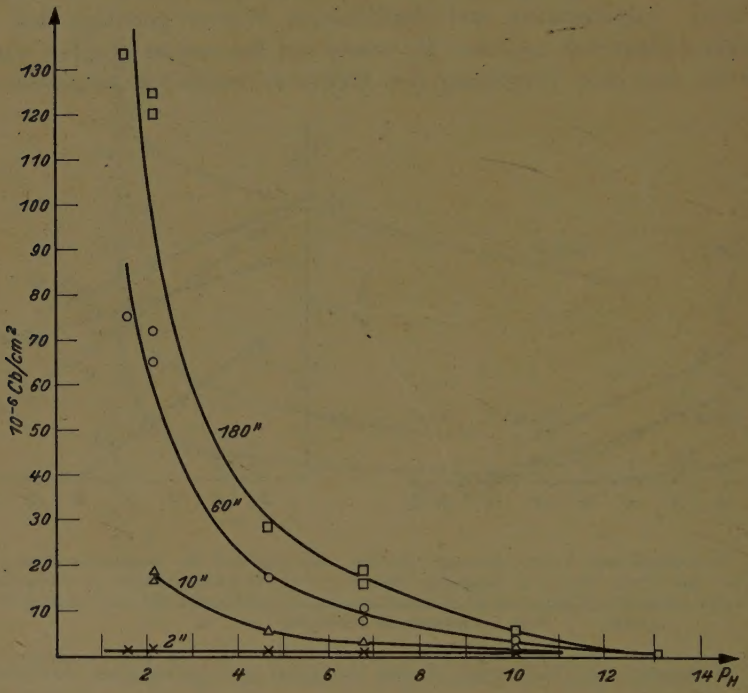


Abb. 3. *Coulomb*-Werte für verschiedene Unterbrechungsdauern, in Abh. vom *pH-Wert* (20° C), Element: Pt | luftges. Elektrolyt || ges. NaCl | Bi. Widerstand der Zelle: 150 Ω, der Meßanordnung: 50 Ω. Ruhender Katholyt.

Die Stromwerte der Abb. 2 wurden nach einer Versuchsdauer von 1 Std. gemessen. Abb. 2b zeigt, daß der Logarithmus der Stromdichte, unabhängig von dem Anodenpotential, stets eine lineare Funktion des pH-Wertes ist. Auf diese Feststellung soll in der Diskussion der Versuchsergebnisse zurückgekommen werden.

In gleicher Weise ist die Strommenge nach dem Abschalten des Ruhestromes nicht nur eine Funktion der Abschaltdauer und der Sauerstoffkonzentration, sondern auch des Elektrodenzustandes sowie des pH der Lösung. Der Stromkreis wurde bei diesen Versuchen zunächst unter ständigem Luftdurchleiten durch den Elektrolyten $^1/_2$ Std. geschlossen;

dann wurde der Luftstrom abgeschaltet und in der ruhenden Lösung eine Reihe von Stromunterbrechungen vorgenommen. Der Stromstärke-Zeitverlauf beim neuerlichen Einschalten des Stromkreises wurde oszillographisch aufgenommen, die erhaltenen Oszillogramme wurden planimetriert. Die Reproduzierbarkeit der Werte war innerhalb einer Versuchsserie (2, 2, 10, 10, 60, 60, 180, 180, 300, 300 Sek.) sehr gut. Die Abweichungen betrugen in der Regel weniger als 10% und lagen

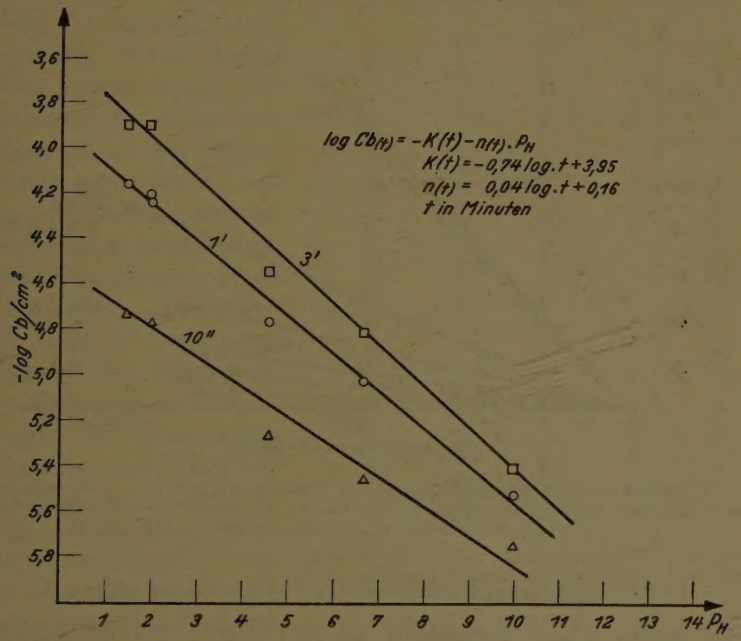


Abb. 4. *Logarithmen* der Cb-Werte Abb. 3.

innerhalb der Fehlergrenzen des Planimeters. Bei einem verschieden langen vorherigen Stromschluß, bei einer verschiedenen Vorbehandlung der Elektrode, bei Verwendung verschiedener Elektroden traten Abweichungen bis zum 3- bis 4fachen auf; innerhalb der Versuchsserien blieben die Fehler wieder in engen Grenzen. Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der *Coulomb*-Werte bei verschiedenen Unterbrechungsdauern als Funktion des pH-Wertes. Wie aus Abb. 4 ersichtlich ist, sind die Logarithmen der *Coulomb*-Werte dem pH-Wert in der Lösung direkt proportional und lassen sich durch folgende empirische Gleichungen darstellen: $\log Cb_{10} = -4{,}53 - 0{,}13$ pH; $\log Cb_{60} = -3{,}92 - 0{,}16$ pH; $\log Cb_{180} = -3{,}6 - 0{,}18$ pH. Die Werte mit dem *Michaelis*-Puffer fallen durchwegs etwas heraus. Es ist anzunehmen, daß hierfür eine Inhibitorwirkung der Essigsäure verantwortlich zu machen ist. Versuche

mit einem Universalpuffer nach *Teorell* und *Stenhagen*[15], welcher aus einem Gemisch von Borsäure, Citronensäure, Phosphorsäure, NaOH und HCl besteht, gaben um mehr als eine Größenordnung kleinere Werte.

Bei vielen Versuchen war der Reststrom nach dem Versuch etwas höher als vor der Stromunterbrechung und kehrte erst nach 10 bis 20 Min. auf den ursprünglichen Wert zurück. In den Oszillogrammen waren diese geringen Unterschiede oft nicht feststellbar.

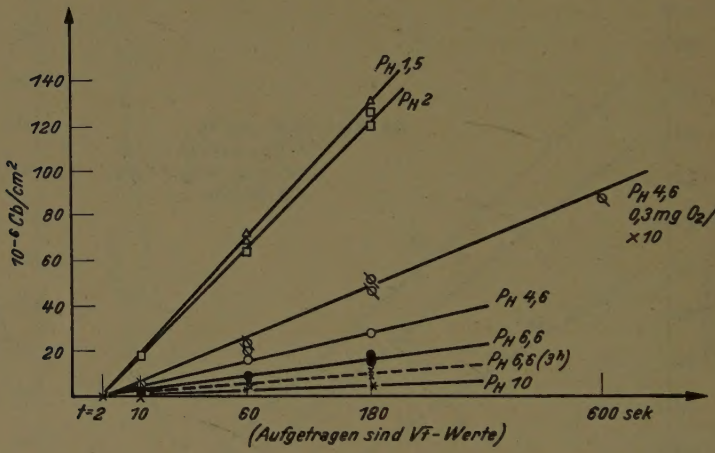


Abb. 5. *Coulomb*-Werte bei verschiedenem pH als Funktion von $\sqrt{t}$ (t = *Unterbrechungsdauer*), 30 bis 60 Min. nach Stromschluß. Elemente wie Abb. 3. Strichlierte (- - -) Kurve: 3 Stdn. nach Stromschluß (geringere Aktivität der Elektrode).

II. Abhängigkeit von der Abschaltdauer.

Wie bereits früher festgestellt wurde[7, 8], sind die *Coulomb*-Werte unter sonst gleichen Bedingungen der Quadratwurzel aus der Abschaltdauer proportional. Abb. 5 zeigt, daß diese Beziehung im pH-Bereich von 1 bis 10 gilt. In 0,1 n NaOH waren die Effekte so gering, daß die erhaltenen Kurven nicht mehr planimetriert werden konnten.

III. Abhängigkeit vom Anodenpotential.

In weiteren Versuchsreihen wurde untersucht, wie sich Reststrom bzw. Strommenge nach einer Stromunterbrechung verhalten, wenn man die Platinkathode mit *verschiedenen* unpolarisierbaren Anoden kombiniert. Folgende Anoden wurden verwendet: ges. $CuSO_4/Cu$, $\varepsilon_{H_0} = +0{,}361$ V; ges. NaCl/Bi, $\varepsilon_{H_0} = -0{,}005$ V; ges. $CdSO_4/Cd$, $\varepsilon_{H_0} = -0{,}411$ V; ges. $ZnSO_4/Zn(Hg)$, $\varepsilon_{H_0} = -0{,}767$ V. Diese Halbelektroden wurden mittels eines Stromschlüssels (ges. KCl) mit der Kathodenzelle verbunden.

[15] *T. Teorell* und *E. Stenhagen*, Biochem. Z. **299**, 416 (1938).

Der innere Widerstand der Anordnung betrug 6000 Ohm. Abb. 6 zeigt die Abhängigkeit des Reststromes in luftgerührten Elektrolyten (20° C) von dem Anodenpotential nach 1 Std. — Abb. 7 gibt einige Versuchsergebnisse bei verschieden langen Stromunterbrechungen wieder. Dabei fällt besonders auf, daß die Strommengen aus Lösungen, die während der Dauer der Stromunterbrechung mittels eines Luftstromes gerührt wurden, bei längeren Abschaltdauern weit hinter den Parallelwerten in ruhenden Lösungen zurückbleiben. In den gerührten Lösungen gilt die $t^{1/2}$-Beziehung nicht. Diese Erscheinung weist darauf hin, daß mindestens ein Teil des adsorbierten Sauerstoffes so schwach an der Platinoberfläche gebunden ist, daß bereits eine mäßige Flüssigkeitsbewegung genügt, um beträchtliche Mengen davon zu entfernen. Denselben Effekt fanden *Butler* und *Armstrong*[16] bei der anodischen Beladung von Platin mit Sauerstoff. Diese Autoren stellten fest, daß auf dem Platin nach einer anodischen Behandlung und einem darauffolgenden Waschen der Elektrode eine 1-atomare Sauerstoffschicht (10^{-3} Cb/qcm) zurückbleibt, während maximal eine Beladung bis zu $94 \cdot 10^{-3}$ Cb/qcm (bei einer anodischen Beladung mit 3,7 Cb/qcm) in ganz lose gebundener Form beobachtet werden konnte. Eine 1-atomare Sauerstoffbedeckung entspricht $1{,}3 \cdot 10^{15}$ Atomen auf der (100)-Ebene des Platins, entsprechend $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ Cb pro 1 qcm absoluter Oberfläche oder etwa $1 \cdot 10^{-3}$ Cb pro 1 qcm geometrisch ausgemessener Oberfläche.

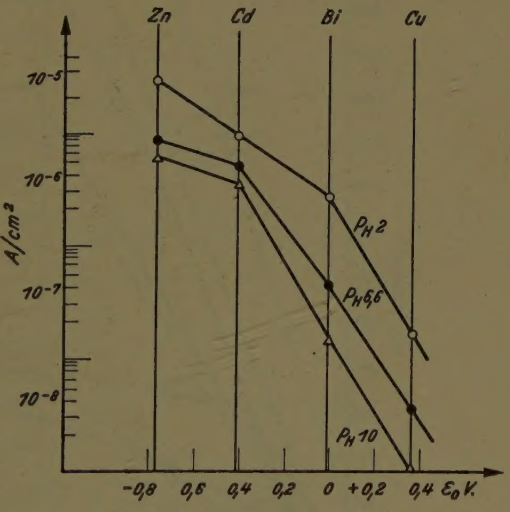


Abb. 6. *Ruheströme* (logar.) nach 1 Std. Stromfluß für verschiedene pH-Werte, in Abh. vom *Anodenpotential*. 20° C. Luftges. Elektrolyt, 0,1 n.

Die Frage, in welcher Form der Sauerstoff an der Platinoberfläche gebunden ist, ist durch obige Feststellungen zugunsten der Adsorption zu beantworten. Zu demselben Schluß kommt *v. Eichborn*[17] auf Grund von Untersuchungen über die Benetzbarkeit von Platin- (und anderen Edelmetall-) Oberflächen mit Wasser. Die reinen Metallflächen werden

[16] *J. A. V. Butler* und *G. Armstrong*, Proc. Roy. Soc. London, Sect. A **137**, 604 (1932).

[17] *J. L. v. Eichborn*, Werkst.-Korr. **2**, 212—221 (1951).

an der Luft hydrophober. Daraus schließt *v. Eichborn*, daß der Sauerstoff adsorptiv und nicht oxydisch gebunden ist.

Platiniertes Platin soll nach *Ershler*[18] bei anodischer Polarisation nur eine 1-atomare Lage von Sauerstoff aufnehmen; dagegen sollen an glattem Platin bei höheren Stromdichten (0,1 A) in 1 n H_2SO_4 nach *Obruchova* und *Nesterova*[19] dicke Oxydfilme mit Phaseneigenschaften

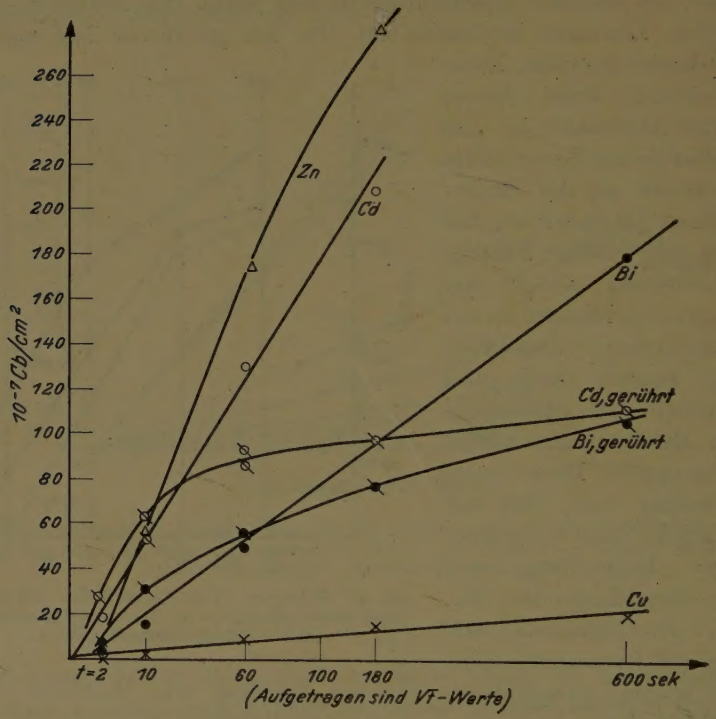


Abb. 7. *Coulomb-Werte* von Elementen Typ Abb. 2 für verschiedene unpolaris. Anoden als Funktion von $\sqrt{t}$ (t = Unterbrechungszeit). Bei den mit „gerührt" bezeichneten Kurven wurde während der Stromunterbrechung mittels eines Luftstromes gerührt.

erhalten werden. Unter den Bedingungen der spontanen Sauerstoffadsorption aus Lösungen erfolgt jedenfalls keine Oxydbildung mit Phaseneigenschaften.

Von besonderer Wichtigkeit ist folgende Beobachtung: Trägt man die *Coulomb*-Werte für je eine Abschaltzeit als Funktion des Anodenpotentials auf, Abb. 8, so erhält man gerade Linien.

Schließlich wurde untersucht, ob eine Abhängigkeit der gelieferten Strommenge von dem Anodenpotential *vor* der Abschaltung besteht.

[18] *B. Ershler*, Electrode Processes, S. 269—277 (1947).
[19] *Obruchova* und *Nesterova*, nach *Ershler*, Anm. 18, S. 271.

Die Ergebnisse sind in Abb. 9 wiedergegeben. Obwohl die Werte bei diesen Versuchen sehr stark streuen, stellen sie doch die „natürliche Bevölkerung" einer statistischen Verteilung dar und fallen nahezu innerhalb der 99%-Wahrscheinlichkeitsgrenzen. Die Mittelwerte liegen recht gut auf einer Geraden, deren Lage nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurde. Die abweichenden numerischen Werte sind durch Verwendung einer anderen Elektrode bedingt. Aus Abb. 9 geht hervor, daß das Potential der Platinkathode vor der Stromunterbrechung in erster Näherung ohne Einfluß auf die nachfolgende Stromlieferung ist.

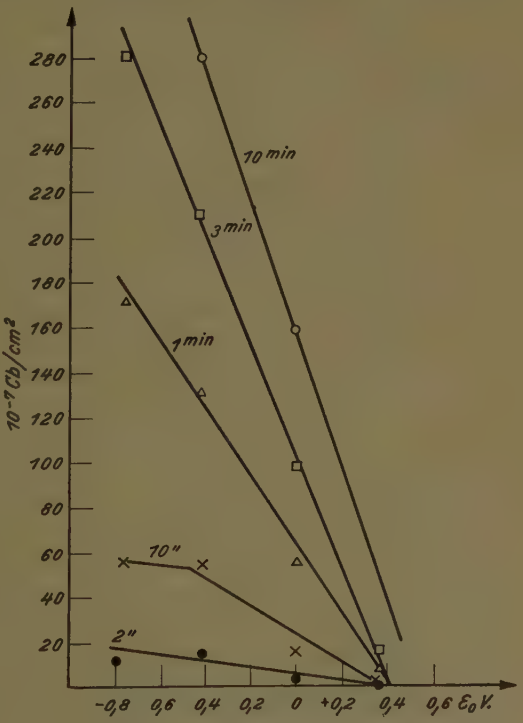


Abb. 8. *Coulomb-Werte* für verschiedene Unterbrechungszeiten als Fktn. des Anodenpotentials (20° C). Luftges. 0,1 n NaCl. Widerstand der Zelle 6000 Ω; äußerer W. 50 Ω.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Für die kathodische Entladung von Wasserstoff bei Sauerstoffdepolarisation haben *Gatty* und *Spooner*[20] 28 Reaktionsmöglichkeiten angegeben. Die Bruttoreaktion ist $2\,H^+ + {}^1/_2\,O_2 + 2\,e = H_2O$ bzw. $2\,H_2O + O_2 + 4\,e = 4\,OH^-$; über den Verlauf der Elementarreaktionen ist wenig bekannt, doch scheint die Auffassung immer mehr Raum zu gewinnen, daß Wasserstoffperoxyd als Zwischenprodukt auftritt. Von den Reaktionsmöglichkeiten seien die nachstehend aufgeführten herausgegriffen, wobei Me—H adsorptiv an Metall gebundenen Wasserstoff bedeutet.

a) $H_3O^+ + Me + e = Me—H + H_2O$,

$$\begin{matrix} Me—H \\ Me—H \end{matrix} + O_2 = H_2O_2 + 2\,Me,$$

[20] *O. Gatty* und *E. C. R. Spooner*, The Electrode-Potential-Behaviour of Corroding Metals in Aqueous Solutions. Oxford. 1938.

$$\begin{matrix}\text{Me—H}\\ \text{Me—H}\end{matrix} + H_2O_2 = 2\,H_2O + 2\,Me.$$

b) $H_2O + Me + e = Me—H + OH^-$.

c) $O_2 + e = O_2^-$,

$O_2^- + H_3O^+ = HO_2 + H_2O$[21],

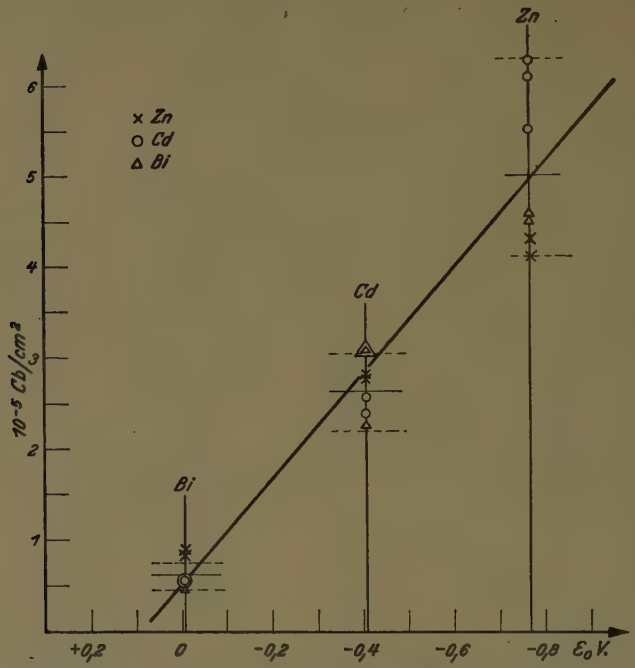


Abb. 9. *Coulomb-Werte* in Abh. vom Anodenpotential *vor* Stromunterbrechung (×, ○, △) bzw. nach 1 Min. Stromunterbrechung gegen die Anoden Bi, Cd, Zn. — Mittelwerte; - - - - - 99% Wahrscheinlichkeitsgrenzen. 20° C. Elemente: Pt | luftges. 0,1 n NaCl | unpol. Anode. Widerstände wie bei Abb. 8.

$$HO_2 + e = HO_2^-,$$
$$HO_2^- + H_2O + 2\,e = 3\,OH^-$$

oder

$$O_2 + 2\,e = O_2^=,$$
$$O_2^= + H_2O = O_2H^- + OH^-.$$

Prinzipiell können, müssen aber nicht, die tieferstehend genannten Vorgänge bei der Depolarisationsreaktion auftreten bzw. geschwindigkeitsbestimmend sein. Dabei sind in dem Schema die sicher *nicht* geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge durch eine *eckige* Klammer gekennzeichnet:

[1.] Diffusionsgeschwindigkeit des Luftsauerstoffes in der Luft zur Flüssigkeitsoberfläche.

[21] *W. G. Berl*, Trans. electrochem. Soc. **83**, 252—270 (1943).

[2.] Lösungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes im Elektrolyten.

3. Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes in der Flüssigkeit zur Kathode. Die Annahme eines Diffusionsreststromes $i_D = \frac{\nu F D O (C_0 - C)}{\delta}$ sieht in dieser Diffusionsgeschwindigkeit den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang der Gesamtreaktion.

[3a.] Diffusionsgeschwindigkeit des H_3O^+ zur Kathode.

4. Der Sauerstoff (bez. H_3O^+) kann a) aus flüssiger Phase, b) in adsorbiertem Zustand reagieren. In letzterem Falle kann die Adsorption[22]

α) molekular an einem aktiven Zentrum,

β) molekular an einem Zentrenpaar,

γ) atomar

erfolgen, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit durch

A α, A β, A γ) die Adsorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes, oder

B γ) die Adsorptionsgeschwindigkeit des H_3O^+, oder

C) eine Elementarreaktion, oder

D) die Oberflächendiffusion eines Reaktionspartners, oder

E) die Desorption des Reaktionsproduktes, oder

F) die Abdiffusion des Reaktionsproduktes

bestimmt sein kann.

I. Einfluß des pH-Wertes.

Nimmt man an, daß der Reststrom proportional der Konzentration der Wasserstoffionen sowie der Sauerstoffmoleküle an der Platinoberfläche ist, so erhält man eine Beziehung $i = k\,[H^+]_{ads} \cdot f\,[O_2]$ oder $= k \cdot [H^+]_0^{1/n} \cdot f\,[O_2]$, die formal mit der experimentell gefundenen Abhängigkeit des Reststromes vom pH-Wert übereinstimmt. In dieser Formulierung wird die Bildung einer Zwischen- oder Adsorptionsverbindung, etwa $Pt—OH^+$ oder $Pt—O_2H^+$, angenommen. Die Folgereaktion wäre vielleicht $Pt—OH^+ + H^+ + 2\,e = Pt + H_2O$, oder $Pt—O_2H^+ + 2\,e = Pt + O_2H^-$ usw.

Für die Entladung der Wasserstoffionen gilt nach *Gurney*[23] unabhängig von der Art der Elementarreaktion: $i = k\,[H^+]_s \cdot f\,(\Phi_h - \Phi_g)$, wobei k eine Konstante und $[H^+]_s$ die Wasserstoffionenaktivität an der Flüssigkeitsseite der *Helmholtz*schen Doppelschicht bedeutet, welche mit der Aktivität $[H^+]_0$ in der Flüssigkeit nach $[H^+]_s = [H^+]_0 \cdot e^{\frac{\Phi g \cdot F}{RT}}$ zusammenhängt. Das Potential Metall-Lösung Φ setzt sich aus den beiden Anteilen Φ_h der *Helmholtz*schen Doppelschicht und Φ_g der diffusen (*Gouy-*) Doppelschicht zusammen. *Frumkin*[24] hat für Quecksilber-

[22] *S. Glasstone, K. Laidler* und *H. Eyring*, The Theory of Rate Processes. Mc Graw Hill, N. Y. 1941.

[23] *R. W. Gurney*, Proc. Roy. Soc. London, Sect. A **134**, 137 (1931).

elektroden die Beziehung $i = k \cdot [H^+]_0 \cdot e^{\frac{\Phi + a}{2RT} \cdot F}$ aufgestellt, die der *Arrhenius*schen Gleichung $i = k \cdot [H^+]_0 \cdot e^{-\frac{H - \alpha \Phi F}{RT}}$ analog ist. Dabei ist a eine Konstante, α der Anteil der Potentialdifferenz, der an der Flüssigkeitsseite der Energiebarriere[22] wirkt. Die übrigen Bezeichnungen sind die üblichen. Berücksichtigt man die Gegenreaktion $H \rightarrow H^+ + e$, so ist $i = k_1 [H^+]_0 \cdot e^{\frac{\alpha \Phi F}{RT}} - k_2 [H] \cdot e^{-\frac{\beta \Phi F}{RT}}$; $\alpha + \beta \cong 1$.

Unter den Versuchsbedingungen mit Cu bzw. Bi als Anode ist das Pt-Potential in allen Fällen wesentlich positiver als das Gleichgewichtspotential der reversiblen Wasserstoffelektrode, so daß auch eine Gegenreaktion möglich wäre. Unter der Annahme, daß der atomare Wasserstoff hauptsächlich oder fast ausschließlich durch Sauerstoff bzw. die oben genannten Zwischenverbindungen depolarisiert wird, kann man die Rückreaktion vernachlässigen. Rechnet man bei den kleinen Stromdichten mit konstanten Potentialen ohne wesentliche Veränderung der Überspannung, so erhält man für die Depolarisationsstromdichte einen Ausdruck der allgemeinen Form $i_D = k [H^+]_0 \cdot e^{A} \cdot f [O_2]$, wobei $A = \frac{\alpha \Phi F}{RT} = \text{konst.}$ gesetzt wird. *Weiß*[25] nimmt an, daß nur *adsorbierte* Wasserstoffionen analog dem *Franck-Condon*-Prinzip entladen werden können. Obige Überlegungen sind mit der experimentell festgestellten i_0-pH-Funktion verträglich.

Eine Entladung der Wasserstoffionen aus der Lösung kann bis zu einer Entfernung von 30 Å von der Elektrodenoberfläche erst bei höheren Stromdichten stattfinden[26]. *Eyring*, *Glasstone* und *Laidler*[27] fanden, daß die Konstante B in der *Arrhenius*schen Gleichung $i = B \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$, pH-unabhängig ist und zogen daraus den Schluß, daß die Wasserstoffionen an dem Entladungsprozeß nicht direkt beteiligt sind, sondern daß Wassermoleküle entladen werden. *Butler*[28] wies dagegen nach, daß unter gewissen Annahmen auch eine direkte Entladung der Wasserstoffionen mit der obigen Formel verträglich ist.

Nach Versuchen von *Tödt*[6] ist der Reststrom bei pH = 7 (gegen Cd) im Konzentrationsbereich von 0,003 bis 10 mg/l Sauerstoff der Sauerstoffkonzentration direkt proportional. Diese Feststellung könnte man so deuten, daß der Sauerstoff direkt aus der Lösung, nicht in adsorbiertem Zustand reagiert. Einen analogen Vorgang haben *Armstrong*, *Himsworth*

---

[24] *A. Frumkin*, Electrode Processes, S. 59 (1947).

[25] *J. Weiss*, Electrode Processes, S. 68 (1947).

[26] *P. M. Bryant* und *G. E. Coates*, Electrode Processes, S. 120 (1947).

[27] *H. Eyring*, *S. Glasstone* und *K. J. Laidler*, J. chem. Physics **7**, 1053 (1939); **9**, 91 (1941).

[28] *J. A. V. Butler*, J. chem. Physics **9**, 279 (1941).

und *Butler*[29] bei der Reduktion von anodisch erzeugtem Goldoxyd mittels Hydrochinon festgestellt; hier ist die Reduktionsgeschwindigkeit der Hydrochinonkonzentration proportional.

Bei den geringen in Frage kommenden Sauerstoffkonzentrationen könnte aber auch eine Adsorption im geradlinigen Anfangsteil der Adsorptionsisotherme möglich sein; dann folgt ebenfalls eine lineare Beziehung zwischen Sauerstoffkonzentration und Reststrom. Für diese Auffassung spricht die formale Übereinstimmung der Abhängigkeit von Reststrom und pH mit derjenigen von *Coulomb*-Menge (konstante Abschaltdauer) und pH, sowie die Beobachtung von *Tödt*, der eine lineare Abhängigkeit zwischen *Coulomb*-Menge (konstante Abschaltdauer) und Sauerstoffgehalt feststellt. Im Gegensatz zu *Tödt* besteht nach *Haase*[30] keine lineare Beziehung zwischen Depolarisationsstrom und Sauerstoffgehalt.

Wie oben erwähnt, war bei vielen Versuchen der Reststrom nach dem Versuch etwas höher als vor der Stromunterbrechung und kehrte erst nach etwa 10 bis 20 Min. auf den ursprünglichen Wert zurück. In den Oszillogrammen waren diese geringen Unterschiede oft nicht feststellbar. Für diese Verschiedenheit des Reststromes vor und nach dem Abschalten sind zwei Erklärungen möglich:

a) Ein Teil des adsorbierten Sauerstoffes ist stärker gebunden und schwieriger zu reduzieren. Aus Potentialmessungen von *Ershler*[31] geht hervor, daß längere Zeit an Platin adsorbierter Sauerstoff (4 Tage in Stickstoffatmosphäre stehengelassen) bei etwas negativeren Potentialen reduziert wird, als frisch adsorbierter Sauerstoff. Es tritt also mit der Zeit eine Verfestigung der Bindung des adsorbierten Sauerstoffes auf. Es ist aber sehr fraglich, ob dieser Effekt schon bei Zeiten von einigen Minuten eine Rolle spielt.

Daher ist die Annahme b) wahrscheinlicher: Die Elektrode wird durch die kathodische Reduktion aktiviert und erhält dadurch einen etwas höheren Ruhestrom. Auch die Verschiedenheit der *Coulomb*-Werte je nach der Zeitdauer des vor der Stromunterbrechung geflossenen Ruhestromes (vgl. Abb. 5, pH 6,6, $^1/_2$-Stdn.- und 3 Stdn.-Kurven) ist durch eine verschiedene Aktivität der Oberfläche erklärlich.

Nach *Ershler* ist die Adsorption von Sauerstoff an Platinelektroden, die vorher anodisch und kathodisch polarisiert wurden, wesentlich erleichtert und findet bei Potentialen statt, bei welchen eine normale Platinoberfläche noch nicht oxydiert wird.

Aus der Diffusionsformel berechnet sich in luftgesättigten, leicht

[29] *G. Armstrong, F. R. Himsworth* and *J. A. V. Butler*, Proc. Roy. Soc. London, Sect. A **143**, 89—103 (1934).
[30] *L. W. Haase*, Werkst.-Korr. **1**, 129—132 (1950).
[31] *B. Ershler*, Electrode Proc., S. 269—277 (1947).

gerührten Flüssigkeiten bei 20° ein Diffusionsstrom von 3,5 bis $7 \cdot 10^{-5}$ A/qcm. Dabei wurde die Dicke der Diffusionszone mit 0,05 bzw. 0,025 cm angenommen. Wie aus Abb. 6 hervorgeht, wird dieser Wert in stark sauren Lösungen und mit Zink als Anode erreicht. In diesem Falle ist das Anodenpotential bei pH = 2 um etwa 0,7 V unedler als das reversible Wasserstoffpotential in dieser Lösung. Trotzdem scheint die gesamte entladene Wasserstoffmenge durch Sauerstoffdepolarisation verbraucht zu werden. Hierfür spricht die Übereinstimmung der gefundenen und der berechneten Werte (vgl. Tabelle 3, S. 566). Nach *Straumanis* und *Brakšs*[32] beträgt die maximale Sauerstoffdepolarisation an Platin 0,6 mA/qcm.

Was die Abhängigkeit der Strommenge vom pH-Wert anlangt (Abb. 3, 4, 5), so wäre diese ebenfalls durch die Annahme einer Adsorptionsverbindung nach $H_{ads}^{+} + O_{2\,ads} = HO_{2\,ads}^{+}$ bzw. HO_{ads}^{+} erklärlich. Unter Zugrundelegung der *Ostwald-Freundlich*schen Adsorptionsisotherme wäre die Reaktionsgeschwindigkeit dann proportional $K \cdot [H^+]_{ads} \cdot f\,[O_2]_0 = K' \cdot [H^+]_0^{1/n} \cdot f\,[O_2]_0$, übereinstimmend mit dem Experiment.

II. Abhängigkeit von der Abschaltdauer.

Wird der stationäre Zustand des Stromflusses in dem Element: Pt | sauerstoffhaltiger Elektrolyt | unpolarisierbare Anode, unterbrochen, so bildet sich am Platin eine Adsorptionsschicht von Sauerstoff aus. Die Adsorptionsgeschwindigkeit könnte von folgenden Faktoren abhängen:

1. Wäre die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes zur Elektrode der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang, dann müßte, etwa bis zur Erreichung einer monomolekularen Bedeckung, die Zunahme der adsorbierten Sauerstoffmenge proportional der Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten sowie der Abschaltdauer sein. Eine derartige Beziehung hat *Tödt*[6] bei sehr kleinen Sauerstoffkonzentrationen und kurzen Abschaltzeiten beobachtet. *Grubitsch* und *Tödt*[8] haben die Ansicht ausgesprochen, daß diese lineare Beziehung als Approximation an die Parabel bei kurzen Zeitdauern aufzufassen ist.

2. Wäre die Adsorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes an der Oberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang, dann wäre anzunehmen, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit $\frac{dy}{dt}$ proportional der jeweiligen unbedeckten Fläche sei: $\frac{dy}{dt} = k\,(a - y)$. Integration dieser Gleichung gibt $y = a\,(1 - e^{-kt})$, wobei k eine Konstante, a die wahre

[32] *M. Straumanis* und *N. Brakšs*, Z. physik. Chem. **185**, 37—44 (1939). — *M. Straumanis*, Korr. Metallsch. **12**, 148 (1936).

Oberfläche von 1 qcm geometrischer Oberfläche bedeutet. Die Strommenge-Zeit-Kurven folgen *nicht* dieser Formel.

3. *Reischauer*[12] hat festgestellt, daß die aktivierte Adsorption des Sauerstoffes an Platin aus der Gasphase erst bei höheren Temperaturen (250, 400°) einsetzt und von dem Sauerstoffpartialdruck fast unabhängig ist. Er führt diese Erscheinung darauf zurück, daß die Adsorption des Sauerstoffes an Platin über bestimmte „Eingangsatome" erfolgt. Von diesen Eingangsatomen diffundiert der Sauerstoff in einem die Adsorptionsgeschwindigkeit bestimmenden Vorgang der Oberflächendiffusion auf die übrige Platinfläche. Ein analoger Vorgang wurde von *Wagner*[33] für die Wasserstoffadsorption an Palladium angenommen: Es gibt zwei Zustände A und B von adsorbierten Wasserstoffatomen. An den A-Stellen sind die H-Atome mit dem H_2-Gas im Gleichgewicht; der Übergang der Wasserstoffatome von den A- zu den B-Stellen ist geschwindigkeitsbestimmend.

Die von *Grubitsch*[7] beobachtete Beziehung, daß die *Coulomb*-Werte proportional der Quadratwurzel aus der Abschaltzeit sind, kann durch die Annahme einer sich verdickenden Diffusionszone, analog dem parabolischen Anlaufgesetz bei Metallen, *nicht* erklärt werden, da die adsorbierten Sauerstoffmengen durchwegs kleiner sind als einer 1-atomaren Bedeckung entspricht. Die Diffusionsformel von *Langmuir* und *Schäfer*[34] $y = 2\,c_0 \left(\frac{D \cdot t}{\pi}\right)^{1/2}$ ist nur auf die Ausbildung der Diffusionszone δ anwendbar, da diese Formel von der Voraussetzung einer absolut ruhenden Flüssigkeit ausgeht. *Prügel*[35] sowie *Alty* und *Clark*[36] haben experimentell festgestellt, daß bei der Oberflächendiffusion von Quecksilber auf Zinn die diffundierte Quecksilbermenge proportional der Quadratwurzel aus der Zeit ist. *Grubitsch* und *Tödt* haben angenommen, daß aus wäßrigen Lösungen ein dem *Reischauer*schen Mechanismus analoger Vorgang stattfinden kann.

Es ist zunächst zu beweisen, daß bei der Oberflächendiffusion tatsächlich eine $t^{1/2}$-Abhängigkeit auftritt. Gilt für die Oberflächendiffusion das 1. *Fick*sche Gesetz, so ist y die während der Zeit t auf die Oberfläche diffundierte Substanzmenge, gegeben durch $y = D \cdot O \cdot \int_0^t \frac{\Phi(c)}{\psi(\delta)} \cdot dt$, wobei $\Phi(c)$ die Zeitfunktion der Konzentration an den Eingangsatomen und $\psi(\delta)$ die Zeitfunktion der Diffusionszone δ darstellt. Nimmt man an,

[33] *C. Wagner*, Z. Elektrochem. **44**, 507 (1938).
[34] *J. Langmuir* und *V. J. Schaefer*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2400—2414 (1937). — *A. F. H. Ward* und *L. Tordai*, J. chem. Physics **14**, 453—461 (1946).
[35] *H. Prügel*, Z. Metallkunde **30**, 25 (1938).
[36] *T. Alty* und *A. R. Clark*, Trans. Faraday Soc. **31**, 648 (1935).

daß die Sauerstoffkonzentration an den Eingangsatomen konstant ist, so ist $\Phi(c) = k \cdot [O_2]_0^{1/n} = \text{konst.}$ Nimmt man ferner an, daß der Sauerstoff sich um jedes Eingangsatom mit konstanter Geschwindigkeit kreisförmig ausbreitet, dann ist $t_1 : t_2 = \delta_1^2 \pi : \delta_2^2 \pi$, so lange sich diese Ausbreitungskreise gegenseitig nicht stören; es folgt $\delta = \sqrt{\frac{t}{\pi}}$. In obige Diffusionsgleichung eingesetzt:

$$y = D \cdot O \cdot k \cdot [O_2]_0^{1/n} \sqrt{\pi} \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{t}}$$

und integriert: $y = \left(-\frac{1}{2} D O k [O_2]_0^{1/n} \sqrt{\pi}\right) \cdot \sqrt{t'}$ oder: $y = k' \cdot \sqrt{t}$, in Übereinstimmung mit dem Experiment.

Allerdings besteht auch bei dieser Auffassung eine Schwierigkeit: *Reischauer* nimmt an, daß weniger als $^1/_{30}$ der Oberfläche aus Eingangsatomen besteht. Der Adsorptionsvorgang müßte sich daher bei $^1/_{30}$ einer 1-atomaren Bedeckung, entsprechend $3 \cdot 10^{-5}$ Cb/qcm, ändern, wenn man annimmt, daß der Sauerstoff bei der kathodischen Reduktion (unter Reststrombedingungen) auch von den Eingangsatomen entfernt wird. Da sich der Mechanismus der Sauerstoffaufnahme, gemessen an den *Coulomb*-Werten, bis herunter zu $5 \cdot 10^{-7}$ Cb/qcm nicht ändert, könnte die Fläche der Eingangsatome höchstens $^1/_{2000}$ der geometrischen Fläche ausmachen. Wie gelangt der Sauerstoff aber dann an die Eingangsatome? Die laut Diffusionsformel in einer luftgesättigten ruhenden Flüssigkeit (0,1 n-Lösung, 20° C) pro Min. zu 1 qcm Oberfläche zu diffundierende Sauerstoffmenge entspricht einer Strommenge von $1 \cdot 10^{-3}$ Cb. Die experimentell ermittelten Werte schwanken je nach dem pH-Wert und dem Anodenpotential zwischen $2 \cdot 10^{-4}$ und $9 \cdot 10^{-7}$ Cb/qcm. Man müßte also zusätzlich eine rasch verlaufende *van der Waals*sche Adsorption des Sauerstoffes annehmen, wobei sich die adsorbierten Sauerstoffmoleküle entsprechend den Vorstellungen von *Volmer* in dieser Adsorptionsschicht als zweidimensionales Gas bewegen und so zu den Eingangsatomen gelangen[37].

III. Abhängigkeit vom Anodenpotential.

Weiters ist zu untersuchen, ob die nach einer Stromunterbrechung fließende Strommenge — bis zur Erreichung des Ruhestromwertes vor der Unterbrechung — tatsächlich ein genaues Maß der adsorbierten Sauerstoffmenge darstellt[6]. Mit dem Stromfluß nach der Stromunterbrechung ist eine Potentialänderung der Platinkathode verbunden und es ist anzunehmen, daß dabei eine gewisse Strommenge frei wird, die

[37] Vgl. *T. L. Hill*, J. chem. Physics **14**, 441—453 (1946).

von der Entladung der Kapazität B der Doppelschicht herrührt. Die Kapazität der Doppelschicht ist eine (nicht genau bekannte) Funktion des Elektrodenpotentiales ε_{H_0}. Einige aus der Literatur bekannte Kapazitätswerte sind in der nachstehenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.

ε_{H_0}	B Cb/V · 10^6
0 bis — 0,5 V	15[16]
+ 1,5 bis + 2 V ...	85[16]
	100[38]
Zirka + 1 V	100[29]

Tabelle 2.

	ε_{H_0} der Reduktion des O
0,1 m H_2SO_4	+ 0,7 bis + 0,4 V
pH = 8	+ 0,3 bis 0 V
0,2 n NaOH.	0 bis — 0,2 V

Die Strommenge wird sich daher aus drei additiven Gliedern zusammensetzen. Das 1. Glied stellt die Strommenge dar, die aus der Entladung der Kapazität der Doppelschicht stammt und ist $\int_{\varepsilon_A}^{\varepsilon(O_2, pH, t)} B(\varepsilon)\, d\varepsilon$ oder in 1. Näherung: $B(\varepsilon_{(O_2, pH, t)} - \varepsilon_A)$. Dabei ist $\varepsilon(O_2, pH, t)$ das Potential, das die Platinelektrode bei einer Stromunterbrechung t in einem Elektrolyten des Sauerstoffgehaltes O_2 und des pH-Wertes pH annimmt. ε_A ist das Anodenpotential. Das 2. Glied entspricht der depolarisierten Sauerstoffmenge und ist ebenfalls von der Potentialdifferenz $\varepsilon_{(O_2, pH, t)} - \varepsilon_A$) abhängig, da die Sauerstoffdepolarisation in einem Potentialintervall erfolgt. Dieses Intervall beträgt etwa 0,3 bis 0,4 V und ist pH-abhängig[31, 29], wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist.

Ist $\varepsilon_{(O_2, pH, t)} = \varepsilon_A$, so wird überhaupt kein Strom fließen. Abb. 8 gibt eine Bestätigung dieser Auffassung: Die Geraden laufen auf ein kleines Potentialintervall zu, das dem Potential der Platinelektrode $\varepsilon_{(O_2, pH, t)}$ entspricht. Wie es die Theorie fordert, sind diese Potentiale bei pH = 2 etwa um 0,3 bis 0,4 V edler als bei pH = 7.

Das 3. Glied ist durch die Veränderungen in der Diffusionszone gegeben. Die Strommenge bis zum Erreichen des stationären Zustandes ist proportional $\sqrt{t}$ [34].

Abb. 3 zeigt in der 2-Sek.-Kurve, daß sich bei dieser kurzen Unterbrechungszeit die *Coulomb*-Werte nicht ändern. Dies kann als Beweis angesehen werden, daß zunächst bei der Stromunterbrechung eine Umladung der Doppelschicht erfolgt, bis die Elektrode das Adsorptionspotential der beginnenden Sauerstoffadsorption erreicht hat. Beim Stromschluß folgt zunächst wieder eine Umladung der Doppelschicht, bis das Reduktionspotential des adsorbierten Sauerstoffes erreicht ist.

[38] *J. A. V. Butler* und *G. Drever*, Trans. Faraday Soc. **32**, 428—435 (1936).

Faßt man zusammen, so kann man die Strommenge, die nach einer Unterbrechung von t Min. beim neuerlichen Schließen des Stromkreises fließt, bis der ursprüngliche Ruhestrom erreicht ist, folgendermaßen darstellen:

$$Cb_t = \int_{\varepsilon_A}^{\varepsilon\,(O_2,\,pH,\,t)} B(\varepsilon)\,d\varepsilon + A \cdot [H^+]_0^{1/n} \cdot f\,[O_2]_0 \cdot (\varepsilon_{(O_2,\,pH,\,t)} - \varepsilon_A) \cdot \sqrt{t} \cdot \left(\frac{v\,F\,D\,[O_2]_0}{\delta}\right)$$

oder in Näherung:

$$Cb_t = A \cdot [H^+]_0^{1/n} \cdot k \cdot (\varepsilon_{(O_2,\,pH,\,t)} - \varepsilon_A) \cdot f\,[O_2]_0 \cdot \sqrt{t} \cdot \frac{v\,F\,D\,[O_2]_0}{\delta},$$

wobei die Faktoren A und n selbst zeitabhängig sind: $A = -0{,}74 \log t + 3{,}95$; $1/n = 0{,}04 \log t + 0{,}16$ (Abb. 4). Unter Vernachlässigung dieser Zeitabhängigkeit von A und n erhält man experimentell für luftgesättigte 0,1 n-Lösungen bei 20° C folgenden Ausdruck:

$$Cb_t = 159 \cdot 10^{-6} \cdot (0{,}4 - \varepsilon_A) \cdot [H^+]_0^{0{,}16} \cdot \sqrt{t}.$$

Tabelle 3. Coulomb-Werte bei einer Stromunterbrechung von 1 Min. Ruhende Flüssigkeit, 20° C, 9 mg/l O_2.

pH	ε_A	Cb . 10^7 experimentell	Cb . 10^7 berechnet
2	+ 0,31	35	59
6,6	+ 0,31	8	12
2	— 0,004	500	300
6,6	— 0,004	58	56
10	— 0,004	15	16
6,6	— 0,41	130	100
6,6	— 0,76	170	165
2	— 0,76	700	890

Die Übereinstimmung zwischen den Experimenten und nach obiger Formel berechneten Werten geht aus der nebenstehenden Tabelle 3 hervor. In Hinblick auf die Näherungsannahmen und die großen Streuungen, die zwischen einzelnen Versuchsserien auftreten können, ist diese als befriedigend zu bezeichnen. In diese Formel geht eine individuelle Apparatkonstante ein.

Zur weiteren Aufklärung ist beabsichtigt, Potential-Zeit-Kurven bei verschiedenen konstanten Stromstärken und in Abhängigkeit von dem pH-Wert aufzunehmen.

Zusammenfassung.

1. Es wird über die Abhängigkeit des Ruhestromes in einem Element, bestehend aus einer Platinelektrode und einer unpolarisierbaren Anode, berichtet, wenn die Pt-Elektrode sich in einem luftgesättigten Elektrolyten von verschiedenem pH-Wert befindet. Der Ruhestrom ist als Depolarisationsstrom nicht nur von der Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten, sondern auch von dessen pH-Wert abhängig. Der Ruhestrom gehorcht

der Beziehung $i_0 = K \cdot [H^+]_0^{1/n} \cdot f\,[O_2]_0$, wobei K und n Konstanten sind, deren Größe vom Potential der Anode abhängt. Als geschwindigkeitsbestimmende Reaktion wird die Bildung einer Adsorptionsverbindung $Pt—O_2H^+$ oder $Pt—OH^+$ angenommen.

2. Die Stromlieferung einer sauerstoffbeladenen Pt-Elektrode in Abhängigkeit von dem pH-Wert des Elektrolyten, von der Zeitdauer der Beladung der Elektrode mit Sauerstoff und von dem Anodenpotential wird untersucht.

Die pH-Abhängigkeit läßt sich durch einen Ausdruck $Cb = A \cdot [H^+]_0^{1/n} \cdot f\,[O_2]_0$ darstellen, wobei die Bildung einer Adsorptionsverbindung analog 1 angenommen wird.

Die *Coulomb*-Mengen sind der Quadratwurzel aus der Beladungs- (Abschalt-) Dauer proportional. Es wird angenommen, daß der Sauerstoff von Eingangsatomen ausgehend, in einem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang auf die Oberfläche diffundiert. Es wird nachgewiesen, daß eine derartige Oberflächendiffusion proportional der Quadratwurzel aus der Zeit verläuft.

Die *Coulomb*-Menge ist der Differenz des Potentials der Pt-Elektrode nach der Sauerstoffbeladung gegenüber dem Anodenpotential proportional.

Über einige Germanate.*

Von

H. Nowotny und G. Szekely.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1952.)

Während wir über die Alkali- und Erdalkalisilikate in ausgedehntem Maße unterrichtet sind, bestehen begreiflicherweise — wie auf dem Gebiete der Germaniumverbindungen allgemein — auch bezüglich der Germanate nur spärliche Kenntnisse; ähnlich liegen die Verhältnisse bei den analogen Stannaten[1]. Vergleichsweise dazu gibt es umfangreiche Untersuchungen in der Nachbarreihe der Phosphate, Arsenate, weniger über Antimonate.

Im Hinblick auf die Kristallchemie der Germanate wurde bereits von *V. M. Goldschmidt*[2] das wesentliche und interessante Problem der Verwandtschaft zwischen den Silikaten und den entsprechenden Germanaten studiert und am Beispiel von Be_2GeO_4, Mg_2GeO_4, Zn_2GeO_4 sowie $MgCaGe_2O_6$ die Isotypie erörtert.

Wir stellten uns daher die Aufgabe, auch die aus Lösungen entstehenden Germanate der Alkali- (einschließlich NH_4) und Erdalkaligruppe zu untersuchen. Es wurden folgende definierte Germanate hergestellt: $Na_2GeO_3 \cdot 7\,H_2O$ ($Na_2H_2GeO_4 \cdot 6\,H_2O$); $NH_4H_3Ge_2O_6$; SrH_2GeO_4 und $BaGeO_3 \cdot 5\,H_2O$ ($BaH_2GeO_4 \cdot 4\,H_2O$).

Die Verbindung $Na_2GeO_3 \cdot 7\,H_2O$ ($Na_2H_2GeO_4 \cdot 6\,H_2O$).

In Anlehnung an die von *W. Pugh*[3] angegebene Methode schmolzen wir etwa äquivalente Gewichte von NaOH (leichter Überschuß) und

* Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1] Von *F. Hund* und *G. Lang*, Naturwiss. **38**, 502 (1951), wurde die Elementarzelle von Li_2SnO_3 bzw. Na_2SnO_3 bestimmt.

[2] Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1931**, 184. Vgl. auch *W. Schütz*, Z. physik. Chem., Abt. B **31**, 292 (1936).

GeO_2, entsprechend dem „Metagermanat" in einem Pt-Tiegel zusammen. Die aus der übersättigten, wäßrigen Lösung (0,26 g Schmelze/ml) dieser Schmelze sich ausscheidenden Kristalle (mit kaltem Wasser und Äther gewaschen) hatten die Form etwa sechseckiger Plättchen (1,4 × 1,0 × × 0,3 mm), die meist untereinander verwachsen waren. Dabei ist häufig eine Seitenkante etwas länger als die übrigen. Wir erhielten dagegen mehr nadelförmige Kristalle (von etwa 2 mm Länge) nach Impfung einer Lösung höherer Konzentration (0,54 g Schmelze/ml). Bei genauer Beobachtung zeigte sich, daß die Kanten der Nadeln häufig ein sehr stark in eine Richtung (Nadelrichtung) gezogenes Sechseck bilden. Analyse sowie Schmelzpunkt (85° C) der Substanz führen zweifelsfrei auf die von *Pugh* ermittelte Formel $Na_2GeO_3 \cdot 7\,H_2O$[4].

Kristalle (Plättchen und Nadeln) von $Na_2GeO_3 \cdot 7\,H_2O$ wurden röntgenographisch untersucht. Vorweggenommen sei die Tatsache, daß die Nadelrichtung der nadelförmigen Kristalle und der langen Kanten der plättchenförmigen Aggregate übereinstimmt, was sich auf Grund von DK-Aufnahmen ergibt. Ferner soll bemerkt werden, daß man nadelförmige Aggregate in noch dünnere Nadeln mechanisch aufteilen kann. Die Na-Germanatkristalle sind nur schwach hygroskopisch, jedoch genügend beständig, um ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen röntgenographiert werden zu können. Allerdings ergaben gewöhnliche Pulveraufnahmen nur recht schwach ausgeprägte Interferenzen, deren große Zahl auf eine niedrig-symmetrische Struktur hinweist. Mit diesen am Reflexgoniometer schlecht vermeßbaren Partikeln konnten Einkristallaufnahmen ausgeführt werden. Die Justierung der Kristalle gelang aber gut, und zwar durch Orientierung der langen Seitenkante bzw. der Nadelrichtung in die Drehachse. Andere optische Justiermöglichkeiten waren nicht gegeben.

Die Drehkristallaufnahmen der Partikeln — um die Längs- bzw. Nadelachse gedreht — lieferten ein völlig identisches Diagramm (von der Form der Reflexe abgesehen). Die Auswertung einer derartigen DK-Aufnahme sowie der Goniometeraufnahmen von Äquator (Abb. 1) und I. Schichtlinie führt auf eine rhombische Elementarzelle mit: $a = 6{,}4_4$, $b = 8{,}4_7$ und $c = 17{,}4\ kX \cdot E$. Die Gitterkonstanten wurden aus einer in Tabelle 1 vermessenen Pulveraufnahme zu:

$$\begin{aligned} a &= 6{,}51\ kX \cdot E, \\ b &= 17{,}34\ kX \cdot E, \\ c &= 8{,}42\ kX \cdot E \end{aligned}$$

ermittelt.

---

[3] J. Chem. Soc. London **1926**, 2828.

[4] Vgl. auch *R. Schwarz* und *F. Heinrich*, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 43 (1932).

Mit einer pyknometrisch gemessenen Dichte von 2,05 g/ccm berechnet man 4 Formelgewichte im Elementarkörper. Als Auslöschungsgesetz ergibt sich: $(0k0)$ nur mit $k = 2n$ vorhanden und dieses führt auf das charakteristische Raumsystem D_2^2, das zwei- und vierzählige Punktlagen aufweist. Demnach sind bereits die 8 Na-Ionen über zwei- oder vierzählige Plätze aufzuteilen. Aus der Reflexform in den DK-Aufnahmen

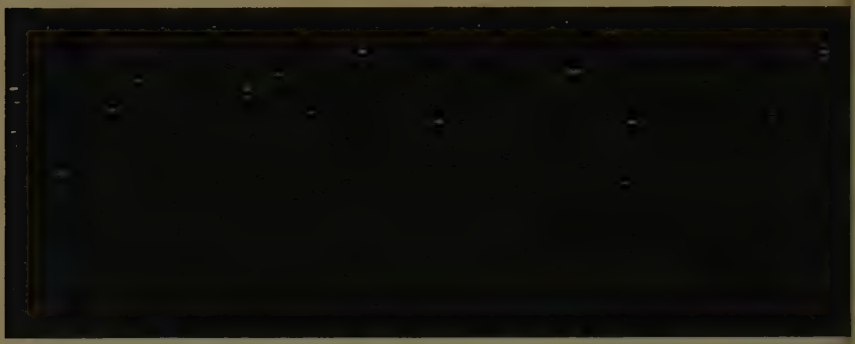


Abb. 1. *Weissenberg*-Aufnahme von $Na_2H_2GeO_4 \cdot 6\,H_2O$, um [010] gedreht, Äquator, Cu—Kα-Strahlung.

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von $Na_2GeO_3 \cdot 7\,H_2O$ ($Na_2H_2GeO_4 \cdot 6\,H_2O$) mit Cr—K$\alpha$-Strahlung, nur bis $\sin^2\Theta = 0{,}2$ wiedergegeben.

Index	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ ber.	Intensität beob.
(010)	—	4,34	—
(020)	17,5	17,38	schwach
(001)	—	18,50	—
(011)	22,9	22,84	mittelschwach
(100)	—	30,82	—
(110)	—	35,16	—
(021)	35,9	35,87	mittelschwach
(030)	—	39,10	—
(120)	—	48,19	—
(101)	—	49,31	—
(111)	53,7	53,66	schwach
(031)	56,9	57,59	schwach
(121)	66,8	66,69	sehr schwach
(040)	69,4	69,50	mittel
(130)	70,5	69,91	stark
(002)	—	73,98	—
(012)	76,4	78,22	schwach
(041)	—	88,00	—
(131)	—	88,41	—
(022)	—	91,36	—

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

Index	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ ber.	Intensität beob.
(140)	—	103,2	—
(102)	104,65	104,80	schwach
(050)	—	108,60	—
(112)	—	109,14	—
(032)	114,7	113,08	schwach
(141)	118,7	118,82	schwach
(122)	121,3	122,17	schwach
(200)	—	123,37	—
(051) }	127,3	127,10	schwach
(210) }		127,61	
(150)	139,4	139,42	schwach
(220)	—	140,64	—
(201)	—	141,76	—
(042) }	144,3	143,48	schwach
(132) }		143,89	
(211)	147,1	146,11	schwach
(060)	153,3	156,38	schwach
(151)	—	157,91	—
(221)	—	159,14	—
(230)	—	162,36	—
(003)	—	166,50	—
(013) }	172,0	170,80	mittel
(142) }		174,30	
(001)	—	174,88	—
(231)	—	180,85	—
(052)	182,6	182,58	sehr schwach
(023)	—	183,83	—
(160)	186,7	187,20	stark

Äquator) geht hervor, daß die Plättchenebene mit (100) zu indizieren st. Ferner entspricht die lange Kante bzw. Nadelrichtung der *c*-Achse. Schichtenförmige Bauelemente parallel zur (100)-Ebene sind demnach vahrscheinlich. Ein Vergleich mit den Na-Silikathydraten[5] zeigt keiner- ei Hinweise auf das Bestehen analoger und isotyper Verbindungen. Bei diesen Silikaten handelt es sich, wie ganz kürzlich *E. Thilo* und *V. Miedreich*[6] zeigen konnten, offensichtlich nicht um hydratisierte Na-Metallsilikate, sondern vielmehr um saure Monosilikate vom Typ $Na_m(H_{4-m}SiO_4) \cdot n\ H_2O$, wobei das stabile Trihydromonosilikat $Na(H_3SiO_4)$ vasserfrei auftritt. Wie weiter unten noch dargelegt wird, müssen ähn- che Überlegungen auch für die Germanate angestellt werden, zumal iese Auffassung durch das Bestehen einer vollkommenen Struktur- nalogie zwischen dem Sr-Dihydro-Germanat und den Alkalidihydro-

[5] *M. v. Stackelberg*, Z. anorg. allg. Chem. **260**, 325 (1949).
[6] Z. anorg. allg. Chem. **267**, 76 (1951).

phosphaten bzw. Arsenaten unmittelbar bewiesen wird. Überdies lassen auch die aufgenommenen isobaren Abbaukurven an hydratisierten Na- und Ba-Germanaten den Schluß zu, daß das letzte Mol Wasser nur schwer und im Vergleich zu dem übrigen Hydratwasser bei merklich höheren Temperaturen entweicht.

Demnach kommt der Formulierung des Na-Germanathydrats gemäß $Na_2H_2GeO_4 \cdot 6\,H_2O$ mehr Berechtigung zu als einem Metagermanatheptahydrat.

Die Verbindung $NH_4H_3Ge_2O_6$.

Bisher wurden in der Literatur keine Versuche beschrieben, die sich mit der Herstellung von Ammoniumgermanaten befassen. Im übrigen gibt es auch nur ganz wenige Hinweise auf das mögliche Bestehen von Ammoniumsilikaten, ohne daß dabei definierte Verbindungen angegeben werden. Erwähnt soll jedoch werden, daß z. B. ein saures Ammoniummetaarsenat bekannt ist[7].

Die Herstellung des Germanates gelang durch Einleiten von NH_3 in eine fast gesättigte, wäßrige Lösung von GeO_2 (80 ml 0,0407 M GeO_2) bei Raumtemperatur. Dieser Lösung wurden sodann 100 ml Dioxan zugesetzt, worauf unmittelbar ein weißer kolloidaler Niederschlag ausfiel, der weitgehend durch eine Filterplatte (Sintertiegel Schott u. Gen. G 3) durchlief. Eine röntgenographische Prüfung des Rückstandes läßt nur ganz wenige und verwaschene Linien (Banden) erkennen, woraus man schließen kann, daß die Substanz in diesem Zustand nur sehr mangelhaft kristallisiert ist. Erhitzt man den Niederschlag in der Lösung durch einige Stunden am Rückflußkühler bei gleichzeitiger Einleitung von NH_3, so wandelt sich der ursprüngliche Niederschlag zu einem gut filtrierbaren, kristallinen, weißen Pulver um.

Eine Analyse des so gewonnenen Ammoniumgermanates, das bei 117° C 2 Stdn. getrocknet wurde, ergab:

6,0% NH_3; 2,27% H und 56,4% Ge.

Die NH_3-Werte liegen bei filtergetrockneten Substanzen naturgemäß etwas höher und bei den durch längeres Erhitzen getrockneten etwas niedriger. Aus diesen Bestimmungen folgt eine molare Zusammensetzung von: $NH_3 : GeO_2 : H_2O = 0{,}91 : 2 : 1{,}82$ bzw. eine Formel $NH_4H_3Ge_2O_6$, wobei sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen dem Wassergehalt: aus der Differenz bestimmt und unmittelbar durch den analytischen Wasserstoffgehalt berechneten Wert ergibt. Somit liegt ein saures Ammoniummetagermanat vor.

Einkristalle der Verbindung $NH_4H_3Ge_2O_6$ konnten trotz Abwand-

[7] Vgl. etwa *A. de Pasillé*, Ann. Chimie (11) 5, 88 (1936).

lung des Ausfällungsverfahrens nicht erhalten werden, nachdem bereits die Fällung des kristallinen Germanats Schwierigkeiten bereitete. Es stand daher nur ein sehr feinkristallines Pulver zur Verfügung. Die Pulveraufnahmen lieferten schon ohne nachträgliche Zerreibung völlig ausgeschmierte *Debye*-Linien. Die Auswertung eines solchen *Debye*-Diagramms geht aus Tabelle 2 hervor.

Die Pulveraufnahme läßt sich ohne Schwierigkeiten kubisch indi-

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von $NH_4H_3Ge_2O_6$ mit Cu—Kα-Strahlung.

Index	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2\Theta$ ber.	Intensität beob.
(100)	10,0	9,98	sehr stark
(110)	20,1	19,97	sehr schwach
(111)	30,0	29,95	mittelstark
(200)	40,3	39,93	schwach bis sehr schwach
(210)	—	49,92	—
(211)	60,0	59,90	stark
(220)	79,7	79,86	mittelstark bis mittel
(221) / (300)	90,9	89,85	mittel
(310)	99,6	99,83	mittelstark bis mittel
(311)	110,1	109,81	mittelstark bis mittel
(222)	120,4	119,80	schwach bis sehr schwach
(320)	130,5[8]	129,78	sehr sehr schwach
(321)	139,4	139,76	schwach
(400)	159,0	159,73	schwach bis sehr schwach
(322) / (410)	169,3	169,71	mittelschwach
(330) / (411)	179,6	179,69	mittel
(331)	188,7	189,68	schwach bis sehr schwach
(420)	199,1	199,66	mittel
(421)	209,6	209,64	schwach bis sehr schwach
(332)	218,2[8]	219,63	—
(422)	239,5	239,59	schwach
(430) / (500)	249,6	249,57	mittel bis mittelstark
(431) / (510)	259,9	259,56	sehr schwach
(333) / (511)	269,1	269,54	mittel
(432) / (520)	—	289,51	—
(521)	299,0	299,49	mittelschwach
(440)	318,4	319,46	mittel

[8] Sehr schlecht vermeßbar.

(Fortsetzung der Tabelle 2.)

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität beob.
(441) (522)	329,0	329,44	mittelschwach
(433) (530)	339,7	339,42	schwach bis sehr schwach
(531)	349,6	349,40	schwach
(442) (600)	358,8	359,39	schwach bis sehr schwach
(610)	371,4[8]	369,37	sehr sehr schwach
(532) (611)	379,0	379,35	schwach
(620)	397,8[8]	399,32	sehr sehr sehr schwach
(443) (540) (621)	408,9	409,30	mittelschwach

zieren und ergibt eine Gitterkonstante für die primitive Elementarzelle (möglicherweise Pseudozelle) von:

$$a_w = 7{,}70_3\, k\, X \cdot E.$$

Mit einer experimentell bestimmten Dichte von 3,44 g/ccm berechnet man 4 Formelgewichte im El.-Körper.

Ca-Germanate.

Wie bereits bekannt, fällt ein „Ca-Metagermanat" aus wäßriger Lösung nur als Gel aus[4, 9]. Röntgenaufnahmen solcher Niederschläge, die wir in ähnlicher Weise erhielten, zeigten nur ganz verwaschene Ringe (feinstkristallin oder amorph). Dieser Befund änderte sich nicht, wenn man den Niederschlag bei 135° C $2^1/_2$ Stdn. erhitzte. Bei 600° C geglühte Niederschläge lassen jedoch eine stattgefundene Kristallisation erkennen. Die dabei entstandene Struktur blieb auch bei auf 800° C erhitzten Proben erhalten.

Die Verbindung SrH_2GeO_4.

Wie *I. H. Müller* und *C. E. Gulezian*[9] beobachteten, bildet sich beim Mischen einer wäßrigen GeO_2-Lösung mit einer $Sr(OH)_2$-Lösung ähnlich wie beim „Kalziummetagermanat" ein Gel, das jedoch, wie *Schwarz* und *Heinrich*[4] nachwiesen, nach längerem Erhitzen in eine kristallisierte Form übergeht.

Zur Herstellung des Strontiumgermanates vereinigten wir 51 ml einer 0,105 N $Sr(OH)_2$-Lösung mit 62 ml einer wäßrigen 0,043 M GeO_2-Lösung in einer N_2-Atmosphäre. Während sich bei Laugenüberschuß

[9] *I. H. Müller* und *C. E. Gulezian*, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2029 (1929).

ein steifes Gel ausscheidet, erhält man bei annähernd stöchiometrischem Verhältnis einen flockigen Niederschlag, der — wie beschrieben — durch Erhitzen in ein feines weißes Pulver übergeführt werden konnte.

Dieses Pulver wurde nach Filtration mit CO_2-freiem dest. Wasser und anschließend mit Alkohol und Äther gewaschen und kurz im Luftstrom getrocknet.

Die Analyse des Sr-Germanates (Sr-, Ge- und H_2O-Bestimmung) ergab: 39,4% Sr; 30,0% Ge und 8,7% H_2O, was mit einer Formel $SrGeO_3 \cdot H_2O$ vereinbar ist. Doch zeigt sich, daß das Wasser hierbei nicht als Hydratwasser gebunden ist, sondern ein saures Germanat gemäß SrH_2GeO_4 besteht. Wie bereits *R. Schwarz* und *F. Heinrich* an dem vermeintlichen Sr-Metagermanat feststellten, besitzt dieses bei 260° C erst eine Dampfspannung von 8 mm. Dieser Befund wurde von uns weitgehend bestätigt, indem wir beobachteten, daß das Sr-Germanat unterhalb 200° C kein Wasser verliert. Erst bei höheren Temperaturen bildet sich das wasserfreie Germanat. Bei einer röntgenographischen Prüfung findet man eine eindeutige Änderung der Kristallstruktur bei Abgang des Wassers.

Analog wie bei der Ammoniumverbindung war auch das Strontiumgermanat nur schwer in kristallisierter Form zu erhalten. Die Substanz konnte deshalb nur als Pulver röntgenographiert werden. *Debye*-Aufnahmen mit Cu—K- und Cr—K-Strahlung, deren Auswertung in nachstehender Tabelle 3 wiedergegeben wird, gestatten eine Indizierung mittels einer tetragonalen, raumzentrierten Elementarzelle. Die Abmessungen sind:

$$a = 7{,}38_0\, k\, X \cdot E$$
$$c = 6{,}70_2\, k\, X \cdot E \text{ und } c/a = 0{,}908.$$

Als Dichte wurde 3,89 g/ccm ermittelt, woraus sich wieder 4 Formelgewichte SrH_2GeO_4 im El.-Körper berechnen. Mit der weiteren Auslöschung (*hhl*) nur mit $2h + l = 4n$ kommt man zu den wahrscheinlichen Raumsystemen C_{4v}[11] und D_{2d}[12]. Die Berücksichtigung dieser Tatsachen legt eine Isotypie von SrH_2GeO_4 mit den Verbindungen KH_2PO_4[10], RbH_2PO_4[11] und KH_2AsO_4[12] nahe. Mit den Punktlagen in der Raumgruppe D_{2d}[12]:

4 Ge in 4 *a*,
4 Sr in 4 *b*,
16 O in 16 *e*
und 8 H in 8 *d*

[10] *J. West*, Z. Kristallogr. **74**, 306 (1930).
[11] *H. Magyar*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl. Nr. 12, 166 1948).
[12] *L. Helmholtz* und *R. Lewine*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 354 (1942).

und den Parametern für die Sauerstoffatome (Ionen):

$$x = 0{,}09,$$
$$y = 0{,}16,$$
$$z = 0{,}16$$

erreicht man eine vollkommene Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten. Die Wasserstoffe blieben dabei außer acht und wurden wie von *J. West*[10] vorgeschlagen, entsprechend einer Wasserstoffbrücke $O \cdots H \cdots O = 2{,}54$ Å in die 8zählige Punktlage gesetzt. Die Abstände auf Grund obiger Parameter ergeben sich zu:

$$Ge - O = 1{,}73 \text{ Å (tetraedrische Umgebung)},$$
$$Sr - O = 2{,}65 \text{ und } 2{,}67 \text{ Å (KZ} = 8),$$
$$O - O = 2{,}71 \text{ und } 2{,}87 \text{ Å}.$$

Diese Entfernungen fügen sich bestens in die Reihe der entsprechenden Dihydrophosphate bzw. Arsenate, aber auch bezüglich der Silikate ein. Es sei nun besonders die enge Verwandtschaft zwischen dem Bau dieses Dihydrogermanates und dem Zirkoniumsilikat (Zirkon) herausgestellt, wobei in dem Gitter des erstgenannten lediglich die MO_4-Tetraeder gegenüber der Lage bei $ZrSiO_4$ geringfügig verdreht sind.

Die Verbindung $BaGeO_3 \cdot 5\,H_2O$ ($BaH_2GeO_4 \cdot 4\,H_2O$).

Über Ba-Germanate sind in der Literatur etwas mehr Angaben zu finden[4, 13]. Neben einem $BaGeO_3 \cdot 5\,H_2O$ sollen nach *Schwarz* und *Heinrich*[4] noch ein $BaGeO_3 \cdot 4\,H_2O$ und möglicherweise ein wenig stabiles Dihydrat bestehen; dagegen konnten diese Autoren das von *W. Pugh* angegebene Trihydrat nicht bestätigen.

Gegenüber der bereits beschriebenen Methode zur Herstellung des Ba-Germanates gingen wir von einer heißen, wäßrigen 0,0475 m GeO_2-Lösung (90 ml) aus, der eine 0,109 n $Ba(OH)_2$-Lösung (140 ml) zugesetzt wurde. Es bildet sich dabei sofort ein weißer Niederschlag, den wir zum Zwecke der Züchtung möglichst großer Kristalle 4 Tage lang in einer CO_2-freien Atmosphäre in seiner Lösung beließen. Die so entstandenen Kristalle, die mit kaltem dest. Wasser sowie mit Alkohol und gewöhnlichem Äther[14] gewaschen wurden, waren sehr klein (0,15 mm lang) und von äußerst geringer Dicke. Zu größeren Kristallen gelangte man erst, wenn anschließend an die Fällung das Kristallwachstum in einem abgeschmolzenen Kolben, zuerst bei 45° C und dann bei 20° C während mehrerer Tage vor sich ging. Die blättchenförmigen Kristalle waren von etwa hexagonalem Habitus.

---

[13] *R. Schwarz* und *H. Giese*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2482 (1929).

[14] Waschen mit absolutem Äther entzieht offensichtlich einen Teil des Kristallwassers.

Tabelle 3. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme von SrH_2GeO_4. Cu—K-Strahlung.

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität ber.	Intensität gesch.
(101)	—	24,06	0,0	—
(200)	43,6	43,48	12,7	sehr stark
(211)	—	67,54	0,3	—
(112)	74,7	74,49	10,1	sehr stark
(220)	86,9	86,96	4,0	mittelstark
(202)	96,6	96,23	0,2	sehr schwach
(310)	110,3	108,70	0,15	schwach bis sehr schwach
(301)		111,02	0,4	
(103)	—	129,56	0,0	—
(321)	155,2	154,50	0,3	sehr schwach
(312)	161,6	161,45	8,4	sehr stark bis stark
(213)	173,3	173,04	0,1	mittelschwach
(400)		173,92	0,9	
(411)	—	197,98	0,1	—
(004)	211,8	211,01	0,3	sehr schwach bis sehr sehr schwach
(303)	—	216,52	0,0	—
(420)	217,5	217,40	2,2	mittel
(402)	—	226,67	0,0	—
(332)	249,0	248,41	1,7	mittel bis mittelschwach
(204)	255,3	254,49	1,6	mittel bis mittelschwach
(323)	—	260,00	0,0	—
(422)	—	270,15	0,0	—
(510)	—	282,62	0,0	—
(501) (431)	—	284,94	0,0	—
(224)	298,6	297,97	1,3	mittelschwach
(413)	—	303,48	0,0	—
(314)	—	319,71	0,0	—
(521)	—	328,42	0,0	—
(512)	335,3	335,37	2,1	mittel bis mittelschwach
(105)	—	340,57	0,0	—
(440)	348,4	347,84	0,6	schwach bis sehr schwach
(530)	—	369,58	0,0	—
(215)	384,6	384,05	0,0	schwach
(404)		384,93	1,0	
503) (433)	390,5	390,44	0,2	sehr schwach
(600)		391,32	0,4	
(611)	—	415,38	0,0	—
(532)	420,9	422,33	1,2	mittelschwach bis schwach
(305)	427,4	427,53	0,0	mittelschwach
(424)		428,41	1,6	
(523)	433,9	433,92	0,0	schwach
(620)		434,80	0,8	
(602)	—	444,07	0,0	—
(541)	—	458,86	0,0	—

(Fortsetzung der Tabelle 3.)

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität ber.	Intensität gesch.
(325)	—	471,01	0,0	—
(622)	—	487,55	0,0	—
(514)	495,6	493,63	0,0	schwach
(116)		496,51	0,7	
(631)	—	502,34	0,0	—
(415)	—	514,49	0,0	—
(206)	—	518,25	0,0	—
(613)	—	520,88	0,0	—
(710)	—	543,50	0,0	—
(701)	—	545,82	0,0	—
(444)	560,0 diffus	558,85	0,4	schwach
(543)		564,36	0,0	
(640)		565,24	0,5	
(534)	581,7	580,59	0,0	mittelschwach bis schwach
(316)		583,47	0,7	
(721)	—	589,30	0,0	—
(712) (552)	595,4	596,25	0,9	mittelschwach
(505) (435)	600,5	601,45	0,0	schwach bis sehr schwach
(604)		602,33	0,5	
(633)	—	607,84	0,0	—
(642)	—	617,99	0,0	—
(730)	—	630,46	0,0	—
(525)	645,3	644,93	0,0	schwach
(624)		645,81	1,0	
(406)	—	648,69	0,0	—
(703)	—	651,32	0,0	—
(107)	—	657,08	0,0	—
(336)	669,4	670,43	0,5	sehr schwach
(651)	—	676,26	0,0	—
(732)	682,4	683,21	0,9	schwach
(426)	—	692,17	0,0	—
(723)	—	694,80	0,0	—
(800)	—	695,68	0,0	—
(217)	—	700,56	0,0	—
(811)	—	719,74	0,0	—
(615)	—	731,89	0,0	—
(820)	739,3	739,16	0,5	sehr schwach
(307)	—	744,04	0,0	—
(802)	—	748,43	0,0	—
(714)	—	754,51	0,0	—
(516)	759,8	757,34	1,1	schwach
(545)	—	775,37	0,0	—
(644)	778,0	776,25	1,1	schwach
(653)		781,76	0,0	
(660)		782,64	0,2	
(327)	—	787,52	0,0	—
(822)	—	791,91	0,0	—

(Fortsetzung der Tabelle 3.)

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität ber.	Intensität gesch.
(750)	—	804,38	0,0	—
(831)	—	806,70	0,0	—
(635)	—	818,85	0,0	—
(813) (743)	—	825,24	0,0	—
(417)	—	831,00	0,0	—
(734)	—	841,47	0,0	—
(008)	844,8	844,03	0,14	mittelschwach
(536)		844,35	1,47	

Die Analyse dieser Kristalle (Bestimmung von Ba, Ge und H_2O) führte in Übereinstimmung mit der Arbeit von *R. Schwarz* und *F. Heinrich* auf die Formel $BaGeO_3 \cdot 5\,H_2O$. Nach dem oben Gesagten dürfte jedoch einer Formel $BaH_2GeO_4 \cdot 4\,H_2O$ der Vorzug zu geben sein, wie im übrigen seit langem bei dem recht ähnlichen Fall des $BaSiO_3 \cdot 6\,H_2O$ die Auffassung eines sauren Silikats entsprechend $BaH_2SiO_4 \cdot 5\,H_2O$ vertreten wird[15].

Die röntgenographische Untersuchung des Ba-Germanates $BaH_2GeO_4 \cdot 4\,H_2O$ erfolgte sowohl mit Pulver- wie auch Einkristallaufnahmen. Letztere waren sehr schwierig herzustellen, da die Kriställchen der Ba-Verbindung nicht nur sehr klein, sondern — wie bereits erwähnt — ganz außerordentlich dünn waren. Die Umzeichnungen der Goniometeraufnahmen gehen aus Abb. 2a und b hervor. Die Pulveraufnahme dieser Verbindung war sehr linienreich und trotz der Einkristallaufnahmen nur schwer vollständig zu indizieren. Interessant war ein Habituseffekt in der Pulveraufnahme, vermöge welchem die Reflexe der Blättchenebene ($h00$) eindeutig festgelegt werden konnten.

Die Ermittlung der Gitterkonstanten ließ sich aus obigen Gründen nur ungenau durchführen. Es sind:

$$a = 7{,}85\,k\,X \cdot E,$$
$$b = 8{,}45\,k\,X \cdot E,$$
$$c = 5{,}57\,k\,X \cdot E$$
$$\text{und } \beta = 80^\circ\,51'.$$

Andere systematische Auslöschungen außer: ($0k0$) nur mit k = gerade, konnten nicht beobachtet werden[16], so daß als charakteristische Raumgruppen C_{2h}^2 und C_2^2 in Frage kommen. Mit der pyknometrisch bestimmten Dichte von 3,25 g/ccm findet man ziemlich genau 2 Formel-

[15] Vgl. *Gmelin*-Handbuch, 8. Aufl., Bd. 30, S. 332. 1931.

[16] Die Auslöschung mit: ($0k0$) nur gerade vorhanden, stützt sich allerdings auf nur ganz wenige Reflexe. Gibt man diese Auslöschung auf, so wären die Raumsysteme C_{2h}^1, C_2^1 und C_s^1 ebenfalls heranzuziehen.

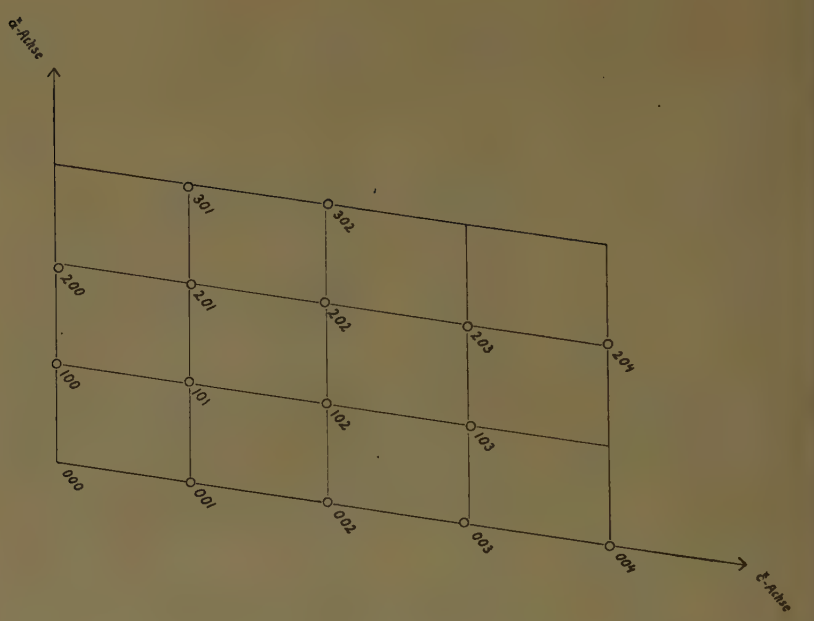


Abb. 2a. Umzeichnung der *Weissenberg*-Aufnahme von $BaH_2GeO_4 \cdot 4\,H_2O$, um [010] gedreht, Äquator.

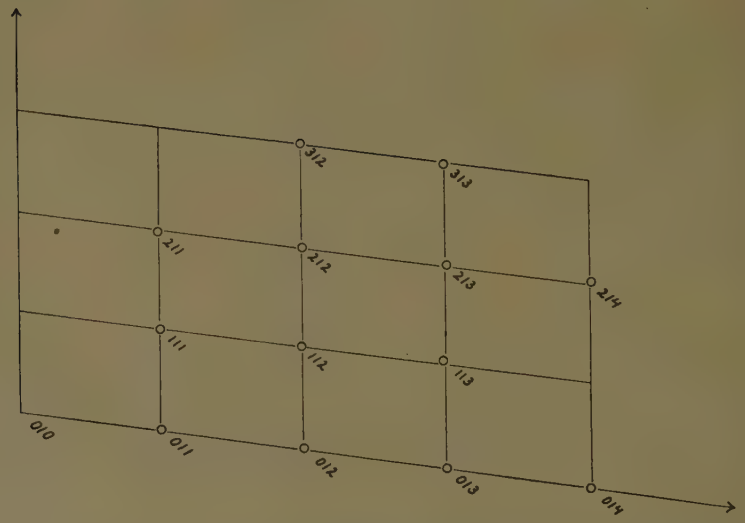


Abb. 2b. Umzeichnung der *Weissenberg*-Aufnahme von $BaH_2GeO_4 \cdot 4\,H_2O$, um [010] gedreht, I. Schichtlinie.

gewichte in der Elementarzelle, in der 2 Ba-, 2 Ge- und 16 O-Atome (Ionen) unterzubringen sind. Für eine weitere Strukturdiskussion reichen aber die vorhandenen Daten noch nicht aus. Man kann als wahrscheinlich annehmen, daß es sich um ein Schichtengitter parallel zur (100)-Ebene handelt. Als Bauelemente dürften wieder neben GeO_4^{4-}-Tetraeder Ba-Ionen, die von 4 H_2O-Molekülen umgeben sind, auftreten.

Mit der Existenz saurer Germanate, die bezüglich $NH_4H_3Ge_2O_6$ und SrH_2GeO_4 (Strontiumdihydrogermanat) mit Sicherheit nachgewiesen wurde, ist gewissermaßen ein Übergang im Verhalten von den Silikaten und Germanaten einerseits zu den Phosphaten und Arsenaten anderseits gegeben. Die Analogie zwischen diesen aus wäßrigen Lösungen entstehenden Silikaten und den entsprechenden Germanaten scheint demnach eine ziemlich weitgehende zu sein. In ähnlichem Sinne wird in neuerer Zeit von *E. Thilo*[17] die Existenz von Kalzium- bzw. Kalzium-Natriumhydrosilikaten angenommen und in Zusammenhang mit den Hydrophosphaten erörtert.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Zusammenfassung.

Es wurden die Germanate: $NH_4H_3Ge_2O_6$, SrH_2GeO_4, $Na_2GeO_3 \cdot 7\,H_2O$ ($Na_2H_2GeO_4 \cdot 6\,H_2O$) und $BaGeO_3 \cdot 5\,H_2O$ ($BaH_2GeO_4 \cdot 4\,H_2O$) hergestellt und röntgenographisch untersucht.

Die Elementarzellen von $Na_2H_2GeO_4 \cdot 6\,H_2O$ und $BaH_2GeO_4 \cdot 4\,H_2O$ konnten auf Grund von Einkristallaufnahmen ermittelt werden. Das Na-Germanat kristallisiert rhombisch (D_2^2) mit den Gitterkonstanten:

$$a = 6{,}51\,kX \cdot E,$$
$$b = 17{,}34\,kX \cdot E,$$
$$c = 8{,}41_5\,kX \cdot E.$$

Die Abmessungen der El.-Zelle für das Ba-Germanat, das eine monokline Symmetrie (vermutlich C_{2h}^2 oder C_2^2) besitzt, sind:

$$a = 7{,}85\,kX \cdot E$$
$$b = 8{,}45\,kX \cdot E \quad \beta = 80°\,51'$$
$$c = 5{,}57\,kX \cdot E$$

Die Gründe für die Formulierung des Na- bzw. Ba-Germanats als hydratisierte saure Monogermanate werden besprochen.

$NH_4H_3Ge_2O_6$ kann kubisch mit einer Gitterkonstante von

$$a_w = 7{,}70_3\,kX \cdot E$$

indiziert werden und stellt ein saures NH_4-Metagermanat dar.

Die Struktur des sauren Sr-Monogermanats (SrH_2GeO_4) konnte bestimmt werden. Das Strontiumdihydrogermanat kristallisiert tetragonal (D_{2d}^{12}) mit:

$$a = 7{,}38_0\, k\, X \cdot E \qquad c/a = 0{,}908$$
$$c = 6{,}70_2\, k\, X \cdot E$$

und ist mit KH_2PO_4 isotyp.

Die Parameter für die Sauerstoffatome (Ionen) sind:

$$x = 0{,}09; \quad y = 0{,}16; \quad z = 0{,}16.$$

Die Struktur steht in naher Beziehung zum $ZrSiO_4$-Gitter. Auf die Zusammenhänge zwischen solchen Silikaten und Germanaten bzw. Phosphaten und Arsenaten wird aufmerksam gemacht.

Einer der Autoren (*S.*) wünscht an dieser Stelle der Sylvania Electric Products Inc. Bayside, N. Y., für die Beurlaubung während der Zeit, in der diese Arbeit durchgeführt wurde, zu danken.

---

[17] Naturwiss. **38**, 223 (1951).

Komplexe Chloride IV*.

Das Verhalten von Phosphorpentachlorid in einigen Solvosystemen und einige Versuche zur Darstellung von Hexachlorophosphaten[1, 2, 3].

Von

V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 4. März 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

In der 3. Periode ist der Unterschied im Verhalten der Elemente gegenüber Fluor und den anderen Halogenen scharf ausgeprägt. Aluminium, Silizium und Phosphor erreichen gegenüber Fluor die Koordinationszahl 6 in komplexen Fluoriden (Hexafluoroaluminate, Hexafluorosilikate, Hexafluorophosphate), während Schwefel dieselbe in einer binären Verbindung, dem Schwefelhexafluorid, erreicht. Von keinem dieser Elemente sind mit Sicherheit Verbindungen bekannt, in denen sie auch Chlor gegenüber dieselbe Koordinationszahl vertreten, was ja schon aus räumlichen Gründen verständlich ist.

Die Existenz von Hexachloroantimonaten und die Nichtexistenz von Hexachloroarsenaten[1] weist auf einen regelmäßigen Gang der Eigenschaften innerhalb der 5. Gruppe hin. Dieser besteht aber nicht bei den binären Chloriden derselben Gruppe. Die höchsten Chloride dieser Elemente sind die Verbindungen: NCl_3, PCl_5, $AsCl_3$, $SbCl_5$, $BiCl_3$. Entsprechend der *Biltz*-Regel der Stabilisierung höherer Wertigkeitsstufen durch Komplexbildung sollte man annehmen, daß zumindest Komplexe derselben Wertigkeitsstufe existieren sollten, deren binäre Chloride bekannt sind.

---

* Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1] I. *V. Gutmann*, Mh. Chem. **82**, 473 (1951).

[2] II. *V. Gutmann*, Z. anorg. allg. Chem. **266**, 331 (1951).

[3] III. *V. Gutmann*, Mh. Chem. **83**, 159 (1952).

Tatsächlich ist der Kristall von Phosphorpentachlorid aus tetraedrischen [PCl_4^+]- und oktaedrischen [PCl_6^-]-Einheiten aufgebaut[4]. Diese Tatsache zeigt, daß Phosphor als einziges Element der 3. Periode 6 Chloratome zu koordinieren vermag. Es kann also Phosphorpentachlorid als Tetrachlorophosphonium-Hexachlorophosphat bezeichnet werden. Es war daher von Interesse, einige Untersuchungen durchzuführen, die die Frage der Existenz von Hexachlorophosphaten beleuchten sollten. Da in Phosphorpentachlorid das [PCl_4^+]-Ion relativ groß ist, war es naheliegend, vor allem Versuche zur Darstellung von Hexachlorophosphaten mit möglichst großräumigem Kation anzustellen.

1. Reaktion von Alkalichlorid mit Phosphorpentachlorid.

Die direkte Vereinigung von Alkalichlorid mit Phosphorpentachlorid wurde noch nicht beobachtet[5]. Die Reaktion von Nitrosylchlorid mit Phosphorpentachlorid führt nicht zu Nitrosylhexachlorophosphat, sondern unter Zersetzung zu Stickstofftrichlorid und Phosphoroxychlorid[6]. Ammoniumchlorid setzt sich mit Phosphorpentachlorid unter Bildung einer Reihe von Phosphornitrilchloriden, nicht aber von Ammoniumhexachlorophosphat um[7].

Es wurde die Reaktion von Kaliumchlorid mit Phosphorpentachlorid bei verschiedenen Temperaturen in im Vakuum abgeschmolzenen Röhren versucht.

Zu diesem Zwecke wurden PCl_5 und KCl im Verhältnis 1 : 1 in eine *Carius*-Röhre eingebracht und mit trockenem CCl_4 überschichtet. Das offene Ende wurde zu einer dickwandigen Kapillare ausgezogen und oberhalb der Verengung an das Vak. der Ölpumpe angeschlossen (Schlauchverbindung). Dadurch wurde CCl_4 entfernt und dann die Röhre im Vak. abgeschmolzen. Diese wurde in einen horizontalen Röhrenofen eingeschoben, dessen Temp. auf $\pm$ 10° konstant gehalten werden konnte. Nach 20stünd. Erhitzen auf 200, 250, 300, 350, 400 und 450° wurde das Reaktionsprodukt untersucht. Chlorabspaltung hatte in keinem Falle stattgefunden. Über erfolgte Vereinigung der Komponenten konnte nur die Röntgenuntersuchung entscheiden. Alle Präparate zeigten das dem KCl zugehörige Diagramm und die stärksten Linien des Phosphorpentachlorids.

Es war also in keinem Falle Umsetzung eingetreten. Vor allem in den letzten Jahren ist die Bedeutung von Umsetzungen in nichtwäßrigen

---

[4] *D. Clark, H. M. Powell* und *A. F. Wells*, J. chem. Soc. London **1942**, 642.

[5] *Gmelin-Kraut*, Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd. I, 3, 7. Aufl., S. 321. 1911.

[6] *N. V. Sidgwick*, Chemical Elements and their Compounds, Bd. I, S. 705. Oxford University Press. 1950.

[7] *H. N. Stokes*, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 437 (1895). — *R. Steinmann, F. B. Schirmer* und *L. F. Audrieth*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2377 (1942). — *H. Bode* und *H. Bach*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 215 (1942). — *H. Bode* und *H. Thamer*, ebenda **76**, 121 (1943). — *L. O. Brockway* und *W. M. Bright*. J. Amer. chem. Soc. **65**, 1551 (1943).

Lösungsmitteln (Solvosystemen) für die präparative Chemie unterstrichen worden. Es war daher naheliegend, Umsetzungen von Phosphorpentachlorid in geeigneten Solvosystemen zu studieren.

2. Umsetzungen in geschmolzenem Jodmonochlorid.

Sowohl Alkalichloride[8] als auch Phosphorpentachlorid[9] sind in geschmolzenem Jodmonochlorid unter Verbindungsbildung mit dem Solvens leicht löslich, und ihre Lösungen sind beträchtlich elektrolytisch dissoziiert. Aus den Lösungen der Alkalichloride können Dichlorohypojodite isoliert werden, die in Lösung von Jodmonochlorid als Solvobasen fungieren[10]. Die Verbindung $PCl_5 \cdot JCl$ verhält sich nach Aussage von Leitfähigkeitstitrationen als Ampholyt und kann gegenüber Solvobasen als Solvosäure wirken[11], mit stärkeren Solvosäuren hingegen als Solvobase reagieren[10]:

$$K^+JCl_2^- + J^+PCl_6^- \rightleftarrows KPCl_6 + 2\ JCl,$$

$$J^+SbCl_6^- + PCl_4^+JCl_2 \rightleftarrows PCl_4SbCl_6 + 2\ JCl.$$

Während die Leitfähigkeitstitrationen obige Reaktionen anzeigen, ist es aber, wie im folgenden gezeigt wird, nicht möglich, aus diesen Lösungen Hexachlorophosphat zu isolieren.

Da es sich gezeigt hat, daß Kaliumchlorid in geschmolzenem Jodmonochlorid nicht sofort vollständig zu $KJCl_2$ umgesetzt wird[12], wurde als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Solvobase Kaliumkarbonat verwendet. Dieses reagiert mit siedendem Jodmonochlorid analog den Umsetzungen zahlreicher Karbonate in flüssigem Bromtrifluorid[13] vollständig unter Bildung der entsprechenden Solvobase. Vereinigt man eine solche Lösung mit einer Lösung der Verbindung $PJCl_6$ (im trockenen Stickstoffstrom) in gleichmolaren Mengen, so erfolgt die Bildung von Hexachlorophosphat nur in äußerst geringem Maße. Dies ist wahrscheinlich durch das Eintreten der Solvolyse bedingt, die bei den amphoteren Eigenschaften der sehr schwachen Solvosäure $JPCl_6$ zu erwarten ist und zu folgendem stark nach rechts verschobenem Gleichgewicht führt:

$$KPCl_6 + 2\ JCl \rightleftarrows KJCl_2 + JPCl_6.$$

Es wird ein leuchtend orangegelbes Pulver erhalten, dessen Farbe etwa der dem Gemisch der solvolytischen Zerfallsprodukte bzw. der

[8] *H. W. Cremer* und *D. R. Duncan*, J. chem. Soc. London **1931**, 1857.
[9] *J. A. Fialkow* und *A. A. Kuzmenko*, Zhur. Obshchei Khim. **19**, 1645 (1949).
[10] *V. Gutmann*, Z. anorg. allg. Chem. **264**, 151 (1951).
[11] *V. Gutmann*, Research (London) **4**, 336 (1950).
[12] *V. Gutmann*, unveröffentlicht.
[13] *A. A. Woolf* und *H. J. Emeléus*, J. chem. Soc. London **1950**, 164. — *V. Gutmann*, Angew. Chem. **62**, 312 (1950).

Ausgangsprodukte entspricht. Der beim Stehen an der Luft wahrnehmbare stechende Geruch ist auf die Gegenwart von $JPCl_6$ zurückzuführen.

Eine gewogene Menge trockenen K_2CO_3 wurde mit überschüssigem, geschmolzenem JCl versetzt, wobei schwache Gasentwicklung zu beobachten war. Zur Vervollständigung der Rk. wurde in trockenem N_2 am Rückflußkühler etwas erwärmt und nach dem Abkühlen mit einer Lösung der äquivalenten Menge von $JPCl_6$ in JCl versetzt, die durch Lösen von PCl_5 in JCl unter Feuchtigkeitsausschluß hergestellt worden war. Nach kurzem Erwärmen wurde mit trockenem CCl_4 extrahiert[14], filtriert und im Vak. der Ölpumpe über Silikagel getrocknet. Die analytische Untersuchung zeigte die vorherrschende Anwesenheit der Ausgangsprodukte $KJCl_2$ und $JPCl_6$. Gesamthalogenbestimmung als Ag-Halogenid nach dem Lösen in Wasser, Reduktion mit SO_2, Verdünnen, Austreiben von SO_2 und schwachem Ansäuern mit HNO_3. In einer anderen, ähnlich vorbehandelten Probe wurde die Lösung vor dem Ansäuern mit HNO_3 mit verd. H_2SO_4 und KNO_2 bis zur Entfärbung erhitzt und das verbliebene Chlorid als AgCl gefällt. Ein anderer Teil wurde zur Phosphatbestimmung als Ammoniumphosphomolybdat verwendet. Gef. P 4,9%; Cl 48,6%; J 39,3%; ber. für $KJCl_2 + JPCl_6$: P 5,1%; Cl 46,6%; J 41,9%; ber. für $KPCl_6$: P 10,9%; Cl 75,3%, kein J.

Selbst bei den möglicherweise nur in sehr geringem Maße vorliegenden Mengen $KPCl_6$, die im Reaktionsprodukt enthalten sein konnten, ist es möglich, daß sie nur in Form der Zerfallsprodukte PCl_5 und KCl vorliegen, die etwa durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff entstanden sein könnten. Jedenfalls hätte eine derartige Reaktion die primäre Bildung von Kaliumhexachlorophosphat in Jodmonochlorid zur Voraussetzung. Auch beim Versuch der Reaktion der Ansolvobase Caesiumchlorid (großräumigeres Kation) entsteht ein reichliche Mengen gebundenes Jod enthaltendes Produkt, doch konnten die Versuche wegen Mangels an Caesiumsalzen nicht weitergeführt werden.

Es können also Alkalihexachlorophosphate auf diesem Wege nicht dargestellt werden. *Weltzien*[15] hat gezeigt, daß Tetramethylammoniumchlorid in Jodmonochlorid die Verbindung $[(CH_3)_4N]JCl_2$ bildet. Diese Verbindung verhält sich in Jodmonochlorid tatsächlich als Solvobase, wie durch die Darstellung von Tetramethylammoniumhexachloroantimonat durch Solvoneutralisation mit der Ansolvosäure Antimonpentachlorid in Jodmonochlorid gezeigt werden konnte. Dieses Salz wurde schon von *Jander* und *Hecht*[16] durch Reaktionen in flüssigem Schwefeldioxyd, später von *Gutmann*[17] durch Solvoneutralisationen in wasserfreiem Arsentrichlorid erhalten.

In experimenteller Hinsicht wurde prinzipiell, wie oben beschrieben, vorgegangen. Das nach Extraktion mit CCl_4 erhaltene Produkt wurde aus

---

[14] *V. Gutmann*, Mh. Chem. **81**, 1155 (1950).
[15] *C. Weltzien*, Liebigs Ann. Chem. **91**, 1 (1856).
[16] *G. Jander* und *H. Hecht*, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 308 (1943).
[17] *V. Gutmann*, Z. anorg. allg. Chem. **266**, 331 (1951).

Methanol umkristallisiert. Analyse: Sb 29,9, 30,0%; Cl 51,6, 51,4%; ber. für $(CH_3)_4NSbCl_6$: Sb 29,8, Cl 52,1%.

Die Reaktion der Solvobase $[(CH_3)_4N]JCl_2$ mit einer Lösung von $JPCl_6$ in Jodmonochlorid führt zu einem leuchtend orangegelben Reaktionsprodukt etwa der folgenden Zusammensetzung: $[(CH_3)_4N][PCl_6]JCl$. Wahrscheinlich handelt es sich aber nicht um kristall-jodmonochloridhaltiges Hexachlorophosphat, sondern um eine durch Solvolyse bedingte nur sehr unvollkommen verlaufene Solvoneutralisation.

Analyse des Reaktionsproduktes: J 27,5, Cl 51,4%; ber. für $(CH_3)_4NPCl_6 \cdot JCl$: J 26,4, Cl 52,8%.

3. Umsetzungen in wasserfreiem Arsentrichlorid.

Da Phosphorpentachlorid in Schwefeldioxyd zu Phosphoroxychlorid solvolysiert wird, sind Umsetzungen zu Hexachlorophosphat in diesem Lösungsmittel nicht möglich. Wasserfreies Arsentrichlorid hat sich zur Darstellung einiger bisher unbekannter Chlorokomplexe geeignet[1, 2]. Allerdings findet in diesem Lösungsmittel keine Reaktion von gelöstem Phosphorpentachlorid mit Solvobasen statt. Die von *Cronander*[18] beschriebene Verbindung $AsCl_3 \cdot PCl_5$ konnte nicht durch Vakuumdestillation vom Solvens getrennt werden. Phosphorpentachlorid ist in Arsentrichlorid löslich und mäßig elektrolytisch dissoziiert (Abb. 1).

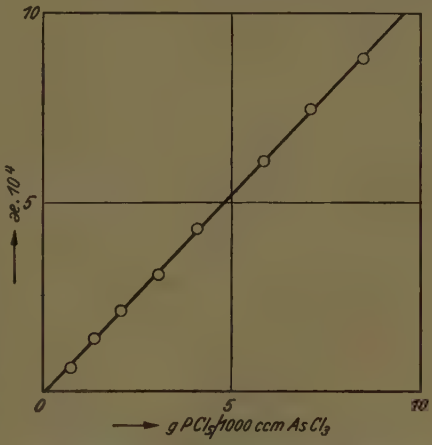


Abb. 1. Spezifisches Leitvermögen der Lösungen von Phosphorpentachlorid in wasserfreiem Arsentrichlorid bei 20°.

Die konduktometrische Titration einer solchen Lösung mit der Solvobase Tetramethylammonium-tetrachloroarsenit ergibt keine Knickpunkte im Leitfähigkeitsdiagramm; vielmehr entspricht die Erhöhung der Leitfähigkeit bei Zusatz der Solvobase ihrer eigenen Dissoziation. In der Lösung dürften daher keine $[PCl_6^-]$-Ionen vorhanden sein. Die Ionenbildung wird unter Beteiligung des Lösungsmittels erfolgen, und zwar derart, daß die in der Lösung entstehende Verbindung $AsCl_3 \cdot PCl_5$ etwa in $[PCl_4^+]$- und $[AsCl_4^-]$-Ionen dissoziiert.

In diesem Falle wären solvobasische Eigenschaften der Lösung zu erwarten. Es ist tatsächlich möglich, diese Verbindung mit einer Lösung der Ansolvosäure $TiCl_4$ in wasserfreiem Arsentrichlorid zur Reaktion zu

[18] *A. W. Cronander*, Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 1466 (1873).

bringen (Solvoneutralisation). Es entsteht eine gelbe Lösung, aus der die zitronengelbe Verbindung $TiCl_4 \cdot PCl_5$ (als Solvosalz in Arsentrichlorid) isoliert werden kann:

$$PCl_4^+AsCl_4^- + TiCl_4 \rightleftharpoons PCl_4^+TiCl_5^- + AsCl_3.$$

Diese Verbindung ist schon lange bekannt[19]. Das zitronengelbe Pulver wird von Wasser rasch zersetzt. Der Ablauf dieser Reaktion kann auch an Hand einer Leitfähigkeitstitration verfolgt werden, die zeigt, daß das entstehende Solvosalz stärker dissoziiert ist als die Reaktionspartner (Abb. 2).

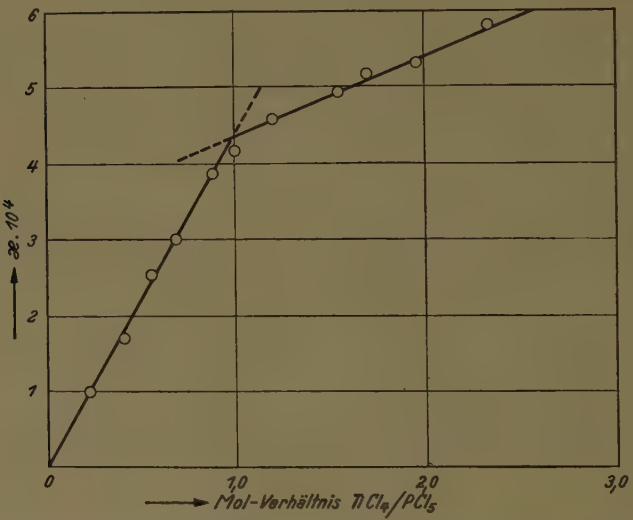


Abb. 2. Konduktometrische Titration einer Lösung von Titantetrachlorid in Arsentrichlorid durch Zugabe von Phosphorpentachlorid bei 20°.

4. Umsetzungen in wasserfreiem Phosphoroxychlorid.

Eine Verbindung von Phosphorpentachlorid mit Phosphoroxychlorid ist nicht bekannt. Wohl aber ist ersteres in letzterem leicht löslich. *Oddo* und *Tealdi*[20] schließen auf Grund kryoskopischer Messungen, daß Phosphorpentachlorid in der Lösung fast vollständig dissoziiert ist. Abb. 3 zeigt die durch Lösen von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid bedingte Leitfähigkeitserhöhung. Die Löslichkeit von PCl_5 beträgt in diesem Solvens etwa 0,35 Mole PCl_5/1000 g $POCl_3$; die spezifische Leitfähigkeit einer solchen Lösung $2{,}8 \cdot 10^{-4}$ Ohm^{-1} cm^{-1} bei 20° (Abb. 3).

[19] *J. Tüttschew*, Liebigs Ann. Chem. **141**, 111 (1867). — *J. Gewecke*, ebenda **361**, 79 (1908).

[20] *G. Oddo* und *M. Tealdi*, Gazz. chim. ital. **33** (II), 427 (1903).

Titriert man eine Lösung von Tetramethylammoniumchlorid in Phosphoroxychlorid mit Phosphorpentachlorid, so ist im Leitfähigkeitsdiagramm kein Knickpunkt feststellbar. Es erfolgt also keine Reaktion zwischen den Ionen der gelösten Bestandteile. Die geringe Löslichkeit der Alkalichloride und des Tetramethylammoniumchlorids in Phosphoroxychlorid[21] gestatten es nicht, die Messungen bei höheren Konzentrationen vorzunehmen. Das Solvens Phosphoroxychlorid ist zur Darstellung von Hexachlorophosphaten ebenfalls nicht geeignet.

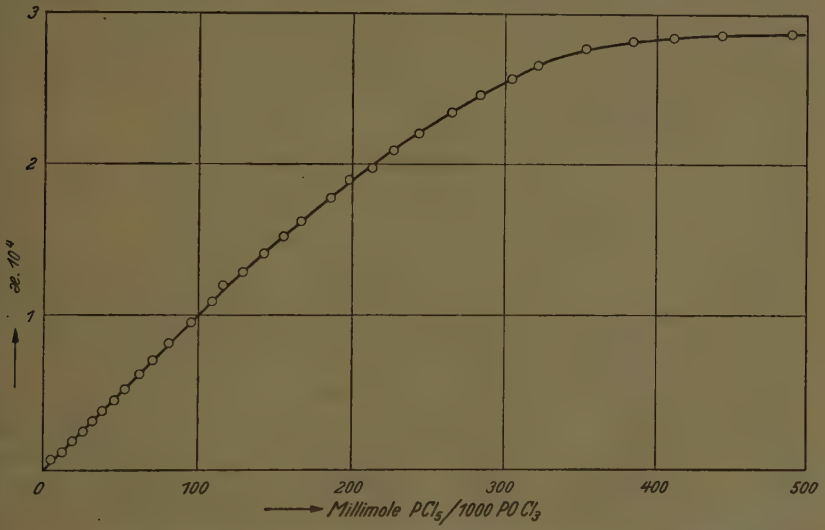


Abb. 3. Spezifische Leitfähigkeit der Lösungen von Phosphorpentachlorid in wasserfreiem Phosphoroxychlorid bei 20°.

5. Schlußfolgerungen.

Die in verschiedenen wasserfreien Solvosystemen durchgeführten Versuche erbrachten keinen Nachweis für die Existenz freier Hexachlorophosphate. Solche bestehen wahrscheinlich in Lösung von Jodmonochlorid, doch gibt es keine Anhaltspunkte für ihre Existenz in Lösungen von Arsentrichlorid oder Phosphoroxychlorid. Die Lösung von Phosphorpentachlorid in Arsentrichlorid trägt sogar solvobasische Eigenschaften, während zur Bildung von Hexachlorophosphaten solvosaures Verhalten erforderlich wäre.

Die Formulierung des Phosphorpentachlorids im festen Zustand als Tetrachlorophosphonium-Hexachlorophosphat und die wahrscheinliche Existenz des $[PCl_6^-]$-Ions in Lösung von geschmolzenem Jodmonochlorid

[21] *V. Gutmann*, Mh. Chem. **83**, 279 (1952). Siehe auch: *V. Gutmann*, Mh. Chem. **83**, 164 (1952).

zeigen, daß das $[PCl_6^-]$-Ion nur unter bestimmten Bedingungen beständig ist. Es bildet im Kristall von PCl_5 ein stabiles Gitter, dessen Stabilität wahrscheinlich auf das Größenverhältnis von Anion und Kation zurückgeht. Zerbricht dieses Gitter, so ist das $[PCl_6^-]$-Ion im allgemeinen ebenfalls nicht mehr beständig. Ebenso ist dieselbe stabile Gitteranordnung bei Ersatz des $[PCl_4^+]$-Ions durch ein Alkali- oder alkaliähnliches Ion nicht möglich. Auch in Lösung von Jodmonochlorid liegen $[PCl_6^-]$-Ionen nur unter besonderen Bedingungen, und zwar in stark solvobasischer Lösung, vor. Nur dann wirkt der Ampholyt $JPCl_6$ als Solvosäure, deren geringe Azidität der Solvolyse breiten Raum gestattet. In neutraler und solvosaurer Lösung von Jodmonochlorid erfolgt hingegen die Dissoziation der Verbindung nach dem schon von *Fialkow* und *Goldman*[22] angegebenen Dissoziationsgleichgewicht:

$$JPCl_6 \rightleftharpoons PCl_4^+ + JCl_2^-.$$

Auch im festen Zustand dürfte die Verbindung $JPCl_6$ aus PCl_4^+ und JCl_2^--Einheiten aufgebaut sein[23].

Zusammenfassung.

1. Die Reaktion von Kaliumchlorid mit Phosphorpentachlorid führt bei höheren Temperaturen im Bombenrohr nicht zu $KPCl_6$.

2. Versuche zur präparativen Darstellung von $KPCl_6$, $CsPCl_6$ und $[(CH_3)_4N]PCl_6$ durch Solvoneutralisationen des Ampholyten $JPCl_6$ in geschmolzenem Jodmonochlorid mit Solvobasen erbrachten ebenfalls negative Ergebnisse, die auf das Vorherrschen der Solvolyse zurückgeführt werden.

3. Das Verhalten von Phosphorpentachlorid und sein Leitvermögen in Lösung von wasserfreiem Arsentrichlorid wird beschrieben und gezeigt, daß in der Lösung keine $[PCl_6^-]$-Ionen existieren. Vielmehr hat die durch Reaktion mit dem Solvens entstehende Verbindung $AsCl_3 \cdot PCl_5$ solvobasischen Charakter und kann mit der Ansolvosäure $TiCl_4$ zur Solvoneutralisation gebracht werden.

4. Das Leitvermögen der Lösungen von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid und die Unmöglichkeit der Darstellung von Hexachlorophosphat in diesem Solvens werden beschrieben.

5. Das $[PCl_6^-]$-Ion ist nur im Kristall von Phosphorpentachlorid und nach den bisherigen Versuchen in solvobasischen Lösungen von Jodmonochlorid existenzfähig.

Herrn Professor Dr. *A. Klemenc* danke ich für die stete Unterstützung, die er der Arbeit angedeihen ließ.

[22] *J. A. Fialkow* und *A. A. Kuzmenko*, Zhur. Obshchei Khim. **19**, 812 (1949).

[23] *I. A. Popov*, private Mitteilung.

Energetik der Bildung hochmolekularer Polypeptide*[1].

Von

J. W. Breitenbach, J. Derkosch und F. Wessely.

Aus dem I. und II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. März 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 27. März 1952.)

Bei der Bildung hochmolekularer Polypeptide aus α-Amino-N-carbonsäureanhydriden erhält man bei Verwendung einheitlicher Ausgangsprodukte Stoffe, die nur Peptidreste einer Art enthalten[2,3]. Die Messung der Verbrennungswärme dieser Stoffe erlaubt es sowohl die energetischen Verhältnisse bei ihrer Bildung aus den N-Carbonsäureanhydriden als auch erstmalig die der hypothetischen Kondensation von α-Aminosäuren zu hochmolekularen Polypeptiden zu untersuchen.

Wir haben uns mit Phenylalanin- und Sarkosinpolypeptiden befaßt. Phenylalaninpolypeptid schien uns wegen der Abhängigkeit seiner Löslichkeitseigenschaften von der Art der Betätigung seiner Wasserstoffbrücken besonders interessant, Sarkosinpolypeptid, weil hier, abgesehen von der endständigen NH-Gruppe, die Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken völlig fehlt.

Substanzen und Experimentelles.

Phenylalanin. Das verwandte Präparat war ein reinstes im Handel erhältliches. Es wurde nochmals aus einem Alkohol-Wassergemisch umkristallisiert und über Phosphorpentoxyd scharf getrocknet.

Sarkosin. Die Substanz war zur Reinigung einige Male aus verdünntem Alkohol umkristallisiert worden.

Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid. Das Präparat wurde aus Phenylalanin und Phosgen dargestellt. Bis zur Verwendung wurde es über Phosphorpentoxyd bei tiefer Temperatur und im Dunkeln aufbewahrt.

---

* Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1] Kurze Mitteilung gleichen Inhalts: *J. W. Breitenbach, J. Derkosch* und *F. Wessely*, Nature (London), im Druck.

[2] *J. W. Breitenbach* und *F. Richter*, Die makromolekulare Chemie, Bd. IV, S. 262. 1950.

[3] *F. Wessely, K. Riedl* und *H. Tuppy*, Mh. Chem. 81, 861 (1950).

Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid. Es wurde aus der Sarkosin-N-carboäthoxyverbindung mit Thionylchlorid nach *Leuchs* dargestellt. Die Aufbewahrung erfolgte wie beim Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid, jedoch wurde die Verbindung sofort nach der Trocknung und Reinheitsbestimmung (durch Zersetzung in der Hitze und Wägung des gebildeten CO_2) verbrannt.

Phenylalanin-N-carbonsäuredimethylester. Wurde aus Phenylalanin über die N-Carbomethoxyverbindung dargestellt; ein Öl mit $n_D^{20} = 1{,}5108$.

Phenylalaninpolypeptide. Es entstehen bei der Peptidbildung in Benzol von Anfang an eine benzollösliche und eine benzolunlösliche Form nebeneinander. Es wurden etwa 4 g Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid in einer Konzentration von 0,16 Mol/l in reinem, jedoch nicht über Natrium getrocknetem Benzol durch 12 Stdn. bei 70° C gehalten. Nach dieser Zeit hatte sich ein Gel abgeschieden. Das Gel wurde von der Lösung durch Zentrifugieren getrennt und mehrmals mit Benzol dekantiert. Aus der Lösung wurde mit Petroläther das benzollösliche Polypeptid ausgefällt, ebenfalls abzentrifugiert und mit Petroläther dekantiert. Da etwas mehr von der löslichen Form entstanden war und wir schon früher festgestellt hatten[2], daß durch Quellen in Dioxan die lösliche in die unlösliche Form übergeführt werden kann, wurde ein kleiner Teil des Löslichen so behandelt, so daß schließlich von beiden gleichviel vorhanden war. Die unlösliche Form bestand daher zu etwa 80% aus in Benzollösung gebildeter und zu etwa 20% aus in Dioxan gequollener Substanz. Die beiden Phenylalaninpolypeptide wurden im Hochvak. (10^{-2} bis 10^{-3} Torr) bei Zimmertemp. zur Gewichtskonstanz getrocknet, was etwa 6 Monate in Anspruch nahm. Von dieser Zeit wurde durch im ganzen etwa 100 Stdn. unter Kühlung des Trockenmittels (Silicagel) mit flüssiger Luft getrocknet. Zwischendurch wurde das Trockenmittel natürlich öfters im Hochvak. ausgeheizt. Nach etwa 3 Monaten waren noch 90% des benzollöslichen Produktes in Benzol löslich, am Ende der Trocknung immer noch 85%. Es wurde von dem benzollöslichen Polypeptid die Viskosität in Benzol bei 20° C bei verschiedenen Konzentrationen gemessen, worüber die nachfolgende Tabelle 1 Aufschluß gibt.

Tabelle 1. Viskosität vom benzollöslichen Phenylalaninpolypeptid in Benzol.

c in g/l	η_{sp}	η_{sp}/c
1,8	0,279	0,155
0,9	0,115	0,127
0,6	0,070	0,117
0,45	0,050	0,111

Es besteht eine lineare Abhängigkeit der reduzierten spezifischen Viskosität η_{sp}/c von c. Durch Extrapolation nach folgender Gleichung:

$$[\eta] = \eta_{sp}/c - 0{,}033 \cdot c$$

ergibt sich die Grundviskosität $[\eta]$ des benzollöslichen Polypeptids $[\eta] = 9{,}6 \cdot 10^{-2}$ l/g. Das benzolunlösliche Polypeptid war auch in m-Kresol unlöslich, gut löslich jedoch in Dichloressigsäure. Viskositätsmessungen in Dichloressigsäure, die wegen der großen Hygroskopizität der Säure nur mit sehr bescheidener Genauigkeit durchgeführt werden konnten, ergaben aber doch, daß beide Formen, die benzollösliche und die unlösliche, etwa die gleiche Viskositätserhöhung verursachen.

Sarkosinpolypeptid. Das Produkt entstand bei einem Versuch, das Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid aus Chloroform umzukristallisieren. Die Umwandlung in das Polypeptid war dabei in wenigen Minuten beendet. Die Verbindung wurde zweimal aus alkohol. Lösung mit Äther umgefällt, abgesaugt und im Hochvak. in der vorhin beschriebenen Weise getrocknet.

Es wurde lediglich die Temp. dabei auf etwa 40° C gesteigert. Die Trocknung war nach etwa einer Woche beendet. Das Polypeptid war hernach noch immer gut in Wasser oder Alkohol löslich. Es wurde die Viskosität in Äthylalkohol bei 20° C bei verschiedenen Konzentrationen gemessen, worüber Tabelle 2 informiert.

Nimmt man auch hier eine lineare Abhängigkeit des η_{sp}/c gegen c an, so ergibt sich bei graphischer Extrapolation die Grundviskosität des Sarkosinpolypeptids in Alkohol bei 20° C $[\eta] = 6{,}8 \cdot 10^{-3}$ l/g. Bemerkenswert erscheint außerdem die große Hygroskopizität dieses Polypeptids.

Tabelle 2. Viskosität vom Sarkosinpolypeptid in Alkohol.

c in g/l	η_{sp}	η_{sp}/c
7,94	0,0694	0,00873
3,97	0,0302	0,00760
3,17	0,0242	0,00762
2,64	0,0204	0,00772

Die Bestimmung der Verbrennungswärme wurde in dem früher beschriebenen Kalorimeter durchgeführt[4, 5]. Der Wasserwert des Kalorimeters betrug 2395,5 ± 1,0 cal und wurde mit reinster Benzoesäure vom Bureau of Standards, Washington, bestimmt. Um die gebildete Salpetersäure zu bestimmen, wurde die Bombe 1 Std. nach Beendigung der Verbrennung geöffnet und die Salpetersäure mit n/13,9 NaOH und Bromkresolgrün als Indikator titriert. Eine *Washburn*-Korrektur wurde bei den hier verbrannten Substanzen nicht angebracht, da diese in der Größenordnung der Fehlergrenze der Bestimmung der Verbrennungswärme liegt.

Die Verbrennung der Phenylalaninpolypeptide gelang nur mit Hilfe von Paraffinöl, da ansonsten starke Rußbildung auftrat. Diese ist möglicherweise auf den brüchigen Charakter der Pille zurückzuführen, da sich die hornartigen Phenylalaninpolypeptide nur schwer zerkleinern und entsprechend mangelhaft pressen lassen. Desgleichen war eine Verwendung von Paraffinöl als Hilfssubstanz bei der Verbrennung von Sarkosin, Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid und Sarkosinpolypeptid (welches pulverförmig erhalten wird) nötig. Hier ist die schwere Verbrennbarkeit auf den niederen Wert der Verbrennungswärme zurückzuführen. Das verwandte Paraffinöl war eines „für kalorimetrische Zwecke" der Fa. *Schering-Kahlbaum* mit einer angegebenen Verbrennungswärme von 11002 ± 3 cal/g — gewogen im Vak. — entsprechend 11014 cal/g, gewogen in Luft. Die Kontrollbestimmungen mit unserem Kalorimeter ergaben 11011 cal/g, gewogen in Luft. Um eine Zersetzung des sehr empfindlichen Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids durch Wasserdampf zu verhindern, wurden bei der Verbrennung dieser Substanz die sonst angewandten 5 ccm Wasser nicht in die Bombe eingeführt und ein entsprechend niedrigerer Wasserwert der Berechnung zugrunde gelegt.

Ergebnisse und Diskussion.

Über die erhaltenen Verbrennungswärmen gibt die Tabelle 3 Aufschluß, die entsprechenden molaren Größen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Die molaren Größen der Polypeptide sind auf ein Grundmol, entsprechend $C_6H_5CH_2CH(NH\text{-})CO\text{-}$ bzw. $CH_3(N\text{-})CH_2CO\text{-}$, also unter Vernachlässigung der Endgruppen, berechnet. Die aus den erhaltenen

[4] *J. W. Breitenbach* und *J. Derkosch*, Mh. Chem. **81**, 689 (1950).
[5] *J. W. Breitenbach* und *J. Derkosch*, Mh. Chem. **82**, 177 (1951).

Verbrennungsenthalpien errechenbaren Reaktionsenthalpien sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Die Bildung der festen hochmolekularen Polypeptide aus den N-Carbonsäureanhydriden ist ein exothermer Vorgang. Es ist daher verständlich, daß es sich auch in Lösung um einen völlig einseitig verlaufen-

Tabelle 3. Verbrennungswärmen.

Substanz	Einwaage	Einwaage an Paraffinöl	ΔT	$\Delta T_{korr.}$	Verbrennungswärme cal. pro Gramm	
						im Mittel
Phenylalanin	0,61267		1,7205	1,7320	6719,0	6727,5 ± 2,9
	0,61716		1,7325	1,7470	6721,3	
	0,61789		1,7345	1,7485	6724,5	
	0,60749		1,7070	1,7200	6728,7	
	0,62070		1,7425	1,7590	6736,0	
	0,61476		1,7270	1,7415	6735,7	
Phenylalanin-N-carbonsäure-anhydrid	0,71331		1,7390	1,7545	5850,4	5835,8 ± 4,2
	0,70900		1,7290	1,7430	5839,7	
	0,68039		1,6570	1,6695	5832,3	
	0,69445		1,6920	1,7050	5832,9	
Phenylalanin-N-carbonsäure-dimethylester	0,79573		2,0335	2,0545	6134,7	6140,8 ± 6,2
	0,65371		1,6770	1,6925	6147,0	
Benzollösliches Phenylalanin-polypeptid	0,52803	0,06076	1,9260	1,9435	7502,2	7503,2 ± 6,0
	0,48801	0,05691	1,7840	1,8035	7514,0	
	0,50997	0,03787	1,7645	1,7790	7493,4	
Benzolunlösliches Phenylalanin-polypeptid	0,42767	0,08375	1,7170	1,7310	7481,0	7479,1 ± 6,9
	0,38622	0,11355	1,7255	1,7395	7490,1	
	0,40592	0,09382	1,6910	1,7095	7466,3	
Sarkosin	0,69816	0,08120	1,6740	1,6930	4487,4	4484,3 ± 3,3
	0,65530	0,11124	1,7345	1,7495	4481,5	
	0,68004	0,11212	1,7850	1,8020	4481,3	
	0,67515	0,09357	1,6875	1,7015	4473,7	
	0,68759	0,08531	1,6770	1,6960	4495,5	
	0,67313	0,09825	1,7070	1,7210	4476,0	
	0,69906	0,08150	1,6840	1,6990	4495,0	
Sarkosin-N-carbonsäure-anhydrid	0,64081	0,17364	1,7325	1,7490	3491,7	3509,6 ± 5,6
	0,64095	0,17424	1,7435	1,7590	3514,6	
	0,65820	0,16514	1,7265	1,7390	3508,2	
	0,69818	0,15364	1,7335	1,7495	3514,5	
Sarkosin-polypeptid	0,50269	0,12252	1,7370	1,7565	5635,0	5626,1 ± 4,2
	0,48957	0,12818	1,7345	1,7510	5627,7	
	0,51998	0,10934	1,7210	1,7380	5630,4	
	0,49874	0,12081	1,7255	1,7380	5626,8	
	0,51683	0,13905	1,8440	1,8645	5610,5	

den Vorgang handelt, um so mehr, als dabei auch freies CO_2 entsteht, also auch die entropischen Verhältnisse günstiger sind als zum Beispiel bei der Bildung hochmolekularer Substanzen aus ungesättigten Verbindungen.

Die Umwandlung der löslichen Form des Phenylalaninpolypeptids in die unlösliche ist ebenfalls exotherm, und zwar mit einem Betrag, der etwa der Erstarrungswärme niedrigmolekularer Flüssigkeiten entspricht. Wir haben zur Deutung der verschiedenartigen Löslichkeit der beiden Formen schon früher eine Vorstellung entwickelt, die man kurz so formulieren kann: benzollösliche Form — intramolekulare Wasserstoffbrücken, benzolunlösliche Form — intermolekulare Wasserstoffbrücken[2]. Die gemessene Exothermität würde dann bedeuten, daß entweder in der

Tabelle 4. Molare Verbrennungsenergien, -enthalpien und Bildungswärmen.

Substanz	Molare Verbrennungsenergie ΔU	Molare Verbrennungsenthalpie ΔH	Bildungsenthalpie ΔH_B
Phenylalanin	— 1111,3	— 1112,3	— 109,7
Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid	— 1115,7	— 1116,1	— 131,5
Phenylalanin-N-carbonsäuredimethylester	— 1456,9	— 1457,9	— 182,8
Benzollösliches Phenylalaninpolypeptid	— 1104,2	— 1105,2	— 48,5
Benzolunlösliches Phenylalaninpolypeptid	— 1100,7	— 1101,7	— 52,0
Sarkosin	— 399,5	— 400,0	— 121,2
Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid	— 403,9	— 403,8	— 143,1
Sarkosinpolypeptid	— 399,9	— 400,3	— 52,6

Tabelle 5. Reaktionsenthalpien.

Reaktion	Reaktionsenthalpie ΔH
1. Phenylalanin-NCA (f) → benzollösl. Polypeptid (f) → CO_2 (g)	— 10,9
2. Phenylalanin-NCA (f) → benzolunlösl. Polypeptid (f) + CO_2 (g)	— 14,4
3. Benzollösl. Polypeptid (f) → benzolunlösl. Polypeptid (f)	— 3,5
4. Phenylalanin (f) → benzollösl. Polypeptid (f) + H_2O (fl)	— 7,1
5. Sarkosin-NCA (f) → Sarkosinpolypeptid (f) + CO_2 (g)	— 3,5
6. Sarkosin (f) → Sarkosinpolypeptid (f) + H_2O (fl)	+ 0,3

unlöslichen Form die Wasserstoffbindungen energetisch günstiger sind als in der löslichen, oder daß die Gesamtzahl der Wasserstoffbindungen in der unlöslichen Form größer ist oder schließlich, daß die unlösliche Form räumlich günstiger für die Absättigung anderer Nebenvalenzkräfte

(besonders der Phenylreste) ist. Bei der beträchtlichen Molekelgröße, die diese Polypeptide zweifellos besitzen, ist natürlich nur eine verhältnismäßig geringe intermolekulare Vernetzung durch Wasserstoffbrücken notwendig, um das Polypeptid unlöslich zu machen. Da wir nicht wissen, wie groß diese Vernetzung bei dem hier behandelten Polypeptid war, sind auch irgendwelche quantitativen Schlüsse aus den erhaltenen Zahlen nicht möglich.

Interessante Schlußfolgerungen ergeben sich, wenn man die ebenfalls gemessenen Verbrennungswärmen des Phenylalanins und des Sarkosins mit einbezieht. Das Phenylalanin wurde bereits 1904 von *Fischer* und *Wrede*[6] verbrannt, die im Mittel 6752,4 cal/g fanden. Dieser Wert ist um etwa 0,37% höher als der von uns gefundene Wert. Ähnliche Unterschiede ergeben sich auch bei der von *Fischer* und *Wrede* ebenfalls verbrannten Benzoesäure. Dies dürfte hauptsächlich darauf zurückzuführen sein, daß bei *Fischer* und *Wrede* der Umrechnungsfaktor von Watt/sec in cal gegenüber dem heute anerkannten Wert um etwa 0,43% zu tief liegt. Das Sarkosin wurde schon 1891 von *Stohmann* und *Langbein*[7] verbrannt, die im Mittel 4505,9 cal/g fanden. Auch dieser Wert liegt gegenüber dem von uns gefundenen zu hoch.

Die hypothetische Reaktion von festem Phenylalanin zu festem Polypeptid und flüssigem Wasser ist beträchtlich exotherm. Die entsprechende Reaktion beim Sarkosin ist praktisch thermoneutral. Das steht in einem bemerkenswerten Gegensatz zu der von *Wrede*[8] bei den niedrigmolekularen Glycylpolypeptiden gefundenen Zahlen, nämlich

$$2\ \text{Glycin (f)} + 10{,}2\ \text{kcal} \rightarrow \text{Glycylglycin (f)} + H_2O\ \text{(fl)},$$

$$\text{Glycylglycin (f)} + \text{Glycin (f)} + 8{,}4\ \text{kcal} \rightarrow \text{Diglycylglycin (f)} + H_2O\ \text{(fl)},$$

$$\text{Diglycylglycin (f)} + \text{Glycin (f)} + 6{,}7\ \text{kcal} \rightarrow \text{Triglycylglycin (f)} + H_2O\ \text{(fl)}.$$

Diese Werte sind mit dem heute gültigen Umrechnungsfaktor von Watt/sec in cal und Molgewichten berechnet. Glycin und Glycylglycin wurden neuerdings wieder von *Huffman* und Mitarbeitern[9,10] verbrannt. Aus ihren Zahlen ergibt sich für die erste der oben angeführten Reaktionen $\Delta H = +\ 6{,}2$ kcal, ein zwar kleinerer, aber immer noch endothermer Wert.

Auch für andere Peptidbildungen mit der Aminogruppe des Glycins erhält *Huffman* ähnliche Werte, für Alanylglycin $\Delta H = +\ 6{,}8$ kcal und für Leucylglycin $\Delta H = +\ 5{,}6$ kcal.

---

[6] *E. Fischer* und *F. Wrede*, Berliner Sitzungsber. **1904**, 687.

[7] *F. Stohmann* und *H. Langbein*, J. prakt. Chem. (2) **44**, 336 (1891).

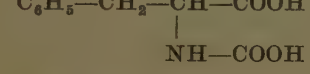
[8] *F. Wrede*, Z. physik. Chem. **75**, 81 (1911).

[9] *H. M. Huffman, S. W. Fox* und *E. L. Ellis*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2144 (1937).

[10] *H. M. Huffman*, J. physic. Chem. **46**, 885 (1942).

Man muß aus unseren Ergebnissen den Schluß ziehen, daß die Energiebilanz der Peptidbildung offenbar sehr von der Natur der Aminosäure abhängig ist. Bei geeigneten Komponenten ist auch die Bildung hochmolekularer Peptide aus den Aminosäuren selbst eine thermodynamisch mögliche Reaktion. Dieses Ergebnis ist vielleicht für die Diskussion der Bildungsmöglichkeiten von Eiweißkörpern nicht ohne Interesse, denn bisher wurde offenbar den diesbezüglichen Betrachtungen immer ein endothermer Verlauf der Peptidbildung zugrunde gelegt.

Bei der Bildung der Polypeptide aus N-carbonsäureanhydriden liegt es nahe, bei Start mit Wasser die intermediäre Bildung der N-Carbonsäure, z. B.



anzunehmen. Man kann auch bezüglich der energetischen Stellung dieser instabilen α-Amino-N-carbonsäuren eine Schätzung machen. Aus Tabelle 4 sieht man, daß sowohl für das Phenylalanin als auch das Sarkosin die Reaktion

N-Carbonsäureanhydrid (f) + H_2O (fl) → Aminosäure (f) + CO_2 (g)

mit etwa 4 kcal exotherm ist.

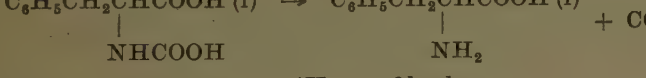
Aus den bekannten Hydratationsenthalpien von festen Säureanhydriden, offene[4,5]:

Benzoesäureanhydrid ...	— 10,8 kcal
o-Toluylsäureanhydrid ..	— 8,2 „
p-Toluylsäureanhydrid ..	— 9,4 „
Zimtsäureanhydrid	— 7,7 „

cyclische:

Bernsteinsäureanhydrid . — 12,8 kcal,

kann man etwa mit einem Wert von — 10 kcal rechnen. Damit ergibt sich für die Reaktionen



$\Delta H \sim + 6$ kcal

und für

das heißt, es ist umgekehrt die Anlagerung von CO_2 an die Aminogruppe der beiden Aminosäuren ein energetisch möglicher Vorgang.

Im Hinblick auf die bekannte Instabilität der N-Carbonsäuren in Lösung ist dieser Befund bemerkenswert. Um die Abspaltung des CO_2 aus

der N-Carbonsäure wenigstens athermisch zu erhalten, müßte man für die Hydratationsenthalpie der N-Carbonsäureanhydride einen Wert von —4 kcal annehmen!

Es ist interessant, daß die obigen Zahlen auch aus der von uns gemessenen Verbrennungswärme des Phenylalanin-N-carbonsäuredimethylesters eine gute Stütze erhalten.

Wenn man in Betracht zieht, daß die Bildung der flüssigen Methylester aus den festen Säuren und flüssigem Methylalkohol meist eine schwach exotherme Reaktion ist und man etwa den für die Bildung des Bernsteinsäuredimethylesters bekannten Wert von $\Delta H = -3{,}0$ kcal hier verwendet, so erhält man für die Verbrennungsenthalpie der hypothetischen Phenylalanin-N-carbonsäure $\Delta H = -1107{,}6$ kcal/Mol und damit in naher Übereinstimmung mit den oben angegebenen Werten für die Hydratationsenthalpie $\Delta H = -8.5$ kcal./Mol und für die Anlagerung von CO_2 an Phenylalanin $\Delta H = -4{,}7$ kcal/Mol.

Zusammenfassung.

Es werden die Verbrennungswärmen von d-l-Phenylalanin, d-l-Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid, d-l-Phenylalanin-N-carbonsäuredimethylester, einem benzollöslichen und einem benzolunlöslichen Phenylalaninpolypeptid, Sarkosin, Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid und Sarkosinpolypeptid gemessen. Aus den Verbrennungsenthalpien werden die Reaktionsenthalpien für die Bildung hochmolekularer Polypeptide berechnet.

Das Verhalten von Natriumpolysulfiden an der Quecksilber-Tropfkathode*.

Natriumdisulfid. I. Mitteilung.

Von

E. Werner und N. Konopik.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 9 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

Reinste Natriummonosulfidlösungen in NaOH, sorgfältig unter Ausschluß von Sauerstoff polarographiert, geben *keine* kathodische Stufe. Über die Reduzierbarkeit von Natriumdisulfid in 2 n NaOH als Grundelektrolyt haben wir bereits kurz berichtet[1]. Im folgenden sollen die erhaltenen Ergebnisse ausführlich beschrieben werden.

Experimentelles.

Für die Versuche wurden zwei Na_2S_2-Präparate a und b verwendet, deren Darstellung und Analyse sich geringfügig voneinander unterschieden.

Darstellung. a) Nach *A. Rule* und *J. S. Thomas*[2] wurde eine Lösung von 2 g Na in 50 ml absol. Alkohol mit H_2S gesättigt und nach Zusatz von 4,2 g S auf dem Wasserbad unter Durchleiten eines raschen H_2-Stromes 1 Std. lang gekocht. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit absol. Alkohol gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Die Kristalle waren tiefgelb und äußerst hygroskopisch.

b) Bei der Darstellung des zweiten Präparats wurde von denselben Gewichtsmengen ausgegangen, doch wurden, nachdem der Schwefel aufgelöst war, zur heißen Lösung zirka 2,5 g metall. Na hinzugefügt. Nach kurzem Kochen fielen die gelben Kristalle in viel besserer Ausbeute aus, als bei der Darstellung nach Methode a.

Analyse. a) Der Na-Gehalt wurde nach Abrauchen mit HCl im Al-Block

* Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1] *N. Konopik* und *E. Werner*, Mh. Chem. **81**, 1159 (1950).

[2] J. chem. Soc. London **105**, 188 (1914).

durch Titration des gebildeten NaCl mit $AgNO_3$ und Dichlorfluoreszein als Indikator ermittelt[3]. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels wurde die Substanz in alkalischer Lösung mit Hypobromit oxydiert und das überschüssige Brom als Jod mit Thiosulfat bestimmt[4]. Die Berechnung erfolgt unter der Annahme, daß einem Sulfidion ein Polysulfidschwefel entspricht.

Natrium	Gesamtschwefel	Wasser (Diff. auf 100%)
21,05	29,33	49,62 Gew.-%

Daraus ergibt sich ein Verhältnis S : Na = 1,393; für Na_2S_2 berechnet sich 1,394. Der Wassergehalt der Substanz rührt daher, daß das Salz nicht, wie in der Vorschrift angegeben, über P_2O_5, sondern über $CaCl_2$ aufbewahrt wurde.

b) Die Analyse des Natriums erfolgte in derselben Weise. Der Schwefel wurde nach Oxydation mit Bromlauge gewichtsanalytisch als $BaSO_4$ bestimmt.

Natrium (Gew.-%)	Gesamtschwefel (Gew.-%)	Wasser (Diff. auf 100%)	S : Na
22,3	31,2	46,5	1,399

Die Disulfidlösungen. Da sich diese sehr schnell zersetzen, konnten die verschiedenen Konzentrationen nicht durch Verdünnen einer Stammlösung, sondern mußten vor jeder Versuchsreihe durch Einwaage frisch hergestellt werden. So betrug der Diffusionsstrom einer $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ m Na_2S_2-Lösung nach 10stündigem Stehen nur noch ein Zwanzigstel seines ursprünglichen Wertes.

Apparatur. Zur Aufnahme der Stromspannungskurven wurde ein automatisch registrierender Polarograph der Fa. *Leybold* verwendet, mit einem Drehspulspiegelgalvanometer der Fa. *Hartmann & Braun*, bei dem 1 mm Verschiebung in der benutzten Entfernung von 0,9 m $3{,}12 \cdot 10^{-9}$ A entspricht. Als Spannungsquelle für das Elektrolysesystem dienten 4 hintereinandergeschaltete Nife-Zellen (1,2 V je Zelle). Das Quecksilbervorratsgefäß war durch einen Mipolamschlauch mit der Kapillare verbunden. Die Höhe der Quecksilbersäule betrug 53 cm.

Mit jeder der bei den Versuchen verwendeten beiden Kapillaren wurden Aufnahmen ein und derselben Bleinitratlösung gemacht, die hierbei erhaltenen Diffusionsstromhöhen miteinander verglichen und unter der Annahme, daß die Stufenhöhe anderer Verbindungen sich beim Wechsel der Kapillare in gleicher Weise ändert, ein Umrechnungsfaktor von 0,61 erhalten. Die Tropfzeiten in verd. KCl-Lösung betrugen 4,05 Sek. (Kap. 1) bzw. 3,6 Sek. (Kap. 2), wobei die schneller tropfende Kapillare die höheren Stufen gab. Bis einschließlich Polarogramm 60 wurde Kap. 1 verwendet und ab Polarogramm 61 Kap. 2. Die von der Glastechnischen Werkstätte *V. Zahradnik* angefertigten Elektrolysenzellen hatten die von *Kolthoff*[5] bzw. *Hohn*[6] angegebene Form. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt und die jeweils herrschende Temp. auf dem Polarogramm vermerkt. Um gelösten Luft-

[3] *N. Konopik* und *R. Fiala*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 10 (1949).

[4] *N. Konopik* und *R. Fiala*, Mh. Chem. **81**, 501 (1950).

[5] *I. M. Kolthoff* und *J. J. Lingane*, Polarography, S. 241. Interscience Publ., Inc. Reprint. 1946.

[6] *H. Hohn*, Chemische Analysen mit dem Polarographen, S. 16, 27. Berlin. 1937.

sauerstoff zu entfernen, wurde vor Aufnahme einer jeden Kurve mit Pyrogallol von O_2 befreiter Stickstoff durch die Lösung geleitet. Für 2 n NaOH als Grundelektrolyt genügt bei einer Blasengeschwindigkeit von 3 Blasen/Sek. ein Durchleiten von 20 Min. So wurde z. B. in Pol. 39/1 bei einer Empfindlichkeit von $^1/_{10}$ zunächst eine deutliche O_2-Welle erhalten, die nach 20 Min. Durchleiten von N_2 fast vollständig verschwunden war. Es ist klar, daß sie bei noch geringeren Empfindlichkeiten überhaupt nicht mehr in Erscheinung tritt. Um sicher zu gehen, wurde durch jede Lösung vor ihrer polarographischen Aufnahme 30 Min. N_2 geleitet.

Lösungen, welche Schwefelverbindungen enthalten, haben stark negative Bodenpotentiale [zirka — 800 mV gegen die gesättigte Kalomelelektrode (ges. K. E.)], die weder konstant noch reproduzierbar sind; die Schwankungen betragen für eine bestimmte Konzentration an gelöster Substanz bis zu 100 mV. Zur Bestimmung des Halbstufenpotentials $E_{1/2}$ ist es daher notwendig, das Bodenpotential für jede Stromspannungskurve bei der Belastung von $\mathfrak{E}_{1/2}$[7] zu messen oder besser die Lösung gegen eine als Anode geschaltete äußere Bezugselektrode aufzunehmen. Das zweite Verfahren bietet bei gleichzeitiger Hg-Ersparnis den Vorteil, das Halbstufenpotential direkt am Polarogramm ablesen zu können. Außerdem wird die Potentialskala nach positiveren Werten erweitert, wodurch eventuelle anodische Stufen sichtbar werden.

Die ges. K. E. erwies sich in unserem Fall als Bezugselektrode ungeeignet. Da die Halbstufenpotentiale der Polysulfide sehr negativ liegen (siehe z. B. Tabelle 1), war es zweckmäßig, eine reversible und möglichst unpolarisierbare Elektrode, die ein negativeres Potential als die ges. K. E. hat, zu wählen. Die ges. *$CdSO_4$-Elektrode* entsprach den gestellten Anforderungen. Zu ihrer Herstellung wurde Cd und Hg im Verhältnis 1 : 7 zusammengeschmolzen und das gebildete Amalgam in ein kleines Zylindergefäß gefüllt, das mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen wurde. Durch die eine Bohrung des Stopfens wurde eine in ein Glasrohr eingeschmolzene Pt-Elektrode eingeführt, und zwar so, daß die ganze Pt-Spitze vom Amalgam bedeckt war. Über das Amalgam kamen $CdSO_4 \cdot 8/3\ H_2O$-Kristalle und eine ges. $CdSO_4$-Lösung. Durch die zweite Bohrung wurde ein $CdSO_4$-Agarheber eingebracht, der mit seinem anderen Schenkel in ein Zwischengefäß, das mit ges. $CdSO_4$-Lösung gefüllt war, eintaucht. Das Zwischengefäß wurde, um die Elektrode vor Verunreinigung zu schützen, öfters neu gefüllt. Durch Zusatz von 1 ml konz. H_2SO_4 zur $CdSO_4$-Lösung der ges. $CdSO_4$-Elektrode konnte diese gegen anodische Belastung unempfindlicher gemacht werden und erwies sich dann bis zu einem Potential von — 1,5 V als praktisch unpolarisierbar. Ihr Potential wurde vor und nach Aufnahme eines jeden Polarogramms gegen die ges. K. E. gemessen; es betrug 620 $\pm$ 2 mV.

Alle im Text angegebenen Potentialwerte beziehen sich auf die ges. K. E.

---

[7] Mit $\mathfrak{E}$ bezeichnen wir die direkt am Polarogramm abgelesenen Potentialwerte, die sich bei Verwendung von Bodenquecksilber auf das Potential Hg/Meßlösung, in dieser Arbeit jedoch ausnahmslos auf die Cd, Hg/ges. $CdSO_4$-Bezugselektrode beziehen. Alle unter E angeführten Potentialwerte sind auf die ges. K. E. bezogen. — Siehe auch: *N. Konopik*, Mh. Chem. 81, 778 (1950). — *N. Konopik* und *E. Werner*, Mh. Chem. 82, 942 (1951), Fußnote 4.

1. Vorversuche in 2 n NaOH.

Abb. 1 zeigt den Kurvenverlauf von $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ m Na_2S_2 in 2 n NaOH. Das der Welle vorangehende, scharfe Maximum ist fast so hoch wie die Stufe selbst. Da das Maximum den Anfang der Welle offenbar verdeckt, wurde in der ersten Versuchsreihe der Diffusionsstrom vom Ende des Maximums bis zum Diffusionsstromplateau gemessen (siehe Abb. 1). Aus Abb. 2 und Tabelle 1 ist die Abhängigkeit des Diffusionsstromes von der Konzentration an Disulfid (Mol/Liter)

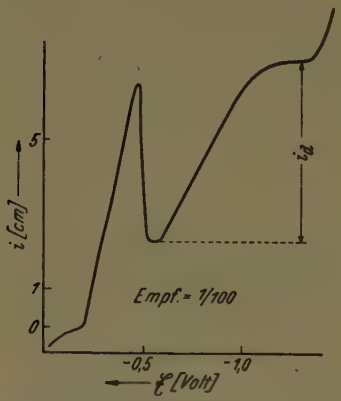


Abb. 1. Stufe des Na_2S_2 in NaOH. $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ m Na_2S_2; 2 n NaOH.

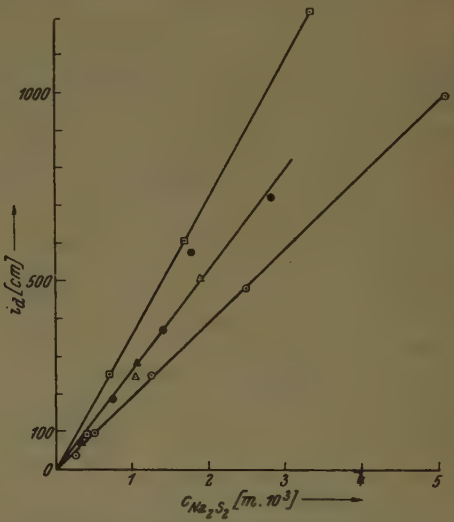


Abb. 2. Stufenhöhe in Abhängigkeit von der Disulfidkonzentration. ○ . . . 2 n NaOH (Kap. 1). ● . . . 2 n NaOH; 10% CH_3OH; 0,05% Campher (Kap. 2). △ (▲) . . . 1,82 n NaOH(KOH): 2% CH_3OH; 0,01% Thymolblau (Kap. 2). □ . . . 0,2 m $Ba(OH)_2$; 10% CH_3OH; 0,02% Campher (Kap. 2).

zu ersehen. $E_{1/2}$ beträgt im Mittel — 1,4 V und zeigt mit steigender Disulfidkonzentration einen Gang zu negativeren Potentialwerten. Die Spitze des Maximums liegt bei etwa — 1,05 V.

Tabelle 1.

Polarogramm	33/6	34/1	34/3	34/5	34/6
$c_{Na_2S_2}$ (m · 10^3)	5,1	2,5	1,25	0,51	0,25
i_d (cm)	984	480	250	98	37
$E_{1/2}$ (V)	— 1,56	— 1,44	— 1,41	— 1,38	— 1,41

2. Das Maximum.

Als nächster Schritt wurde versucht, das Maximum zu unterdrücken, um den verdeckten Kurvenanfang zu erhalten. Untersucht wurde der Einfluß folgender Zusätze:

Tabelle 2.

Pol.	Unterdrücker	Konzentration	Einfluß
39/5,6	Gelatine	0,017%	Max. erhalten; Stufe erniedrigt und verflacht.
39/9	Seifenlösung ...	0,009%	Max. erhalten; Diffusionsstrom gut auswertbar.
41/1	Stärke	0,05%	Kein Einfluß.
97/2	Tylose	0,07%	Max. halb so groß; Stufe deformiert.
97/3	Polyfibron	0,04%	Max. halb so groß; sehr unregelmäßiger Diffusionsstrom.
98/4	Phenol	0,06%	Ähnlich wie Tylose.
41/2	Malachitgrün ...	0,05%	Max. erhalten; Diffusionsstrom gut ausgebildet.
67/5	Thymolphthalein	0,009%	Max. verkleinert.
41/3	Trinitrobenzol ..	$< 0{,}01\%$	Kein Einfluß.
63/1	$Ba(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-2}$ m	Kein Einfluß.
63/2	$La(NO_3)_3$	$1 \cdot 10^{-2}$ m	Kein Einfluß.
68/4	Molybdänsäure .	$1 \cdot 10^{-3}$ m	Max. erhalten; Diffusionsstrom gut ausgebildet.
112/2	KJ	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$ m	Max. wenig verkleinert; flache Stufe.
113/6	KCN	$1 \cdot 10^{-3}$ m	Ähnlich wie KJ.
63/3	K_2SO_4	$1 \cdot 10^{-2}$ m	Max. erhalten; Diffusionsstrom gut ausgebildet.
63/4	$K_4[Fe(CN)_6]$....	$1 \cdot 10^{-3}$ m	Max. erhalten; Diffusionsstrom sehr gut ausgebildet.
68/1	Äther	10%	Max. stark verkleinert; Stufe deformiert.
67/4	Methanol	10%	Kein Einfluß.
68/3	Äthanol denat. .	10%	Max. wenig verkleinert.
38/6	Benzidin	$< 0{,}01\%$	Kein Einfluß.
38/4	Sulfidionen	verschieden	Max. sehr verkleinert; Stufe erniedrigt und verflacht.
38/5	Methylrot	0,01%	Max. sehr verkleinert.
96/1	Thymolblau	0,01%	Max. sehr verkleinert; Stufe gut ausgebildet.
63/5	Campher	verschieden	Max. sehr verkleinert; Stufe gut ausgebildet.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, erweisen sich weder Kationen noch Anionen, aber auch nicht die üblichen Maximumunterdrücker, wie z. B. Gelatine, als besonders wirksam. Dagegen kann das Maximum durch Zusatz der vier in der Tabelle zuletzt angeführten Verbindungen weitestgehend unterdrückt werden. Bei kleinen Disulfidkonzentrationen und genügendem Zusatz an Na_2S verschwindet das Maximum ganz, allerdings auf Kosten der Stufe, die flacher und niedriger wird. Auch bei Zusatz von Farbstoffen erhält man sehr gedehnte, schwer auswertbare Wellen.

Campher dagegen unterdrückt nicht nur das Maximum, sondern erhöht aus Gründen, die weiter unten noch besprochen werden, gleichzeitig die Steilheit der Stufe.

Für alle weiteren Versuche mit Maximumunterdrücker wurde entweder Campher oder Thymolblau verwendet. Da sich Campher in Wasser nur schlecht löst, mußte für ihn erst ein geeigneter Lösungsvermittler gefunden werden. Als brauchbar erwies sich Methanol, durch den das Maximum nicht verändert wird und dessen Einfluß auf die Stufenhöhe untersucht wurde (siehe Abschnitt d).

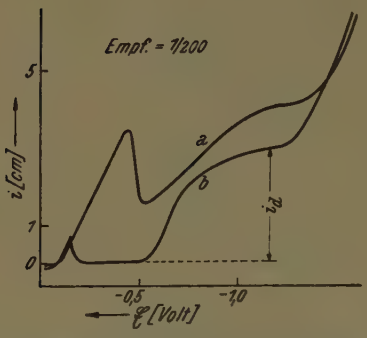


Abb. 3. Einfluß von Campher auf die Disulfidstufe. a) $1{,}95 \cdot 10^{-3}$ m Na_2S_2; 2 n NaOH. b) $1{,}77 \cdot 10^{-3}$ m Na_2S_2; 2 n NaOH; 10% CH_3OH; 0,05% Campher.

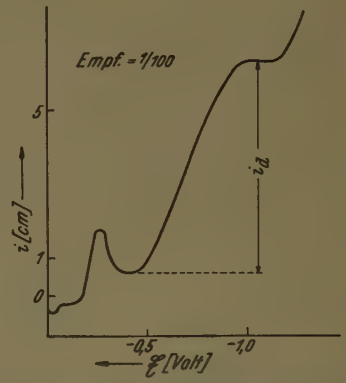


Abb. 4. Stufe des Na_2S_2 bei Gegenwart von Thymolblau. $1{,}91 \cdot 10^{-3}$ m Na_2S_2; 1,82 n NaOH; 2% CH_3OH; 0,01% Thymolblau.

a) Vorversuche in 2 n NaOH, 10% CH_3OH, 0,05% Campher.

Abb. 3 zeigt eine Na_2S_2-Stufe mit und ohne Zusatz von Campher. Die Abhängigkeit des Diffusionsstromes von der Disulfidkonzentration ist aus Abb. 2 und Tabelle 3 zu ersehen. Im Bereich $7 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ m sind die Stufenhöhen konzentrationsrichtig; bei höheren Konzentrationen scheinen Abweichungen nach oben aufzutreten. Das mittlere Halbstufenpotential liegt bei — 1,3 V und verschiebt sich mit steigender Disulfidkonzentration — wie auch aus der ersten Versuchsreihe deutlich hervorgeht — zu negativeren Potentialwerten. Während ohne Zusatz von Campher die Spitze des Maximums bei etwa — 1,05 V lag, tritt sie bei Anwesenheit des letzteren bei — 0,7 bis — 0,8 V auf.

b) Vorversuche in 1,82 n NaOH (KOH), 2% CH_3OH, 0,01% Thymolblau.

Abb. 4 zeigt eine Disulfidstufe mit Zusatz von Thymolblau. Aus Tabelle 4 und Abb. 2 ist die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusions-

Tabelle 3.

Polarogramm.....	72/2	69/4	72/5	68/2
$c_{Na_2S_2}$ ($m \cdot 10^3$).....	2,82	1,77	1,41	0,74
i_d (cm)	720	575	370	185
$E_{1/2}$ (V).....	— 1,39	— 1,31	— 1,38	— 1,26

stromes zu ersehen. Da die Stufen des Disulfides in NaOH und KOH qualitativ wie quantitativ übereinstimmen (siehe Abschnitt 3 a), ist es zulässig, die in NaOH und KOH gefundenen Werte gemeinsam darzustellen. In thymolblauhaltigen Lösungen liegt $E_{1/2}$ im Mittel bei — 1,3 V und verschiebt sich auch hier mit steigender Disulfidkonzentration zu negativeren Potentialwerten; die Spitze des Maximums tritt bei etwa — 0,87 V auf.

Tabelle 4.

Pol.	Grundlösung	$c_{Na_2S_2}$ ($m \cdot 10^3$)	i_d (cm)	$E_{1/2}$ (V)
96/2	1,82 n NaOH	1,91	505	— 1,32
101/2	1,82 n NaOH	1,05	247	— 1,30
99/4	1,82 n KOH	1,07	280	— 1,29
99/5	1,82 n KOH	0,328	68	— 1,26

c) Stufenhöhe und $E_{1/2}$ in Abhängigkeit von der Campherkonzentration.

Wie in Abschnitt 1 erwähnt und aus Abb. 1 ersichtlich, wurde der Diffusionsstrom in Grundelektrolyten *ohne* Maximumunterdrücker vom Ende des Maximums an gemessen, da der Anfang der Stufe durch das Maximum verdeckt ist. Auf Zusatz von Campher wird das Maximum stark verkleinert und das verbleibende kleine Maximum von der Stufe deutlich getrennt (vgl. Abb. 3). Die Stufe setzt vom Grundstrom an und ihre Höhe kann, wie üblich, ermittelt werden. Die so gefundenen Diffusionsströme sind, auch bei Berücksichtigung der Verdünnung, die sich durch den Zusatz der Campherlösung ergibt, *kleiner* als die ohne Campher ermittelten Werte für den Fall, daß man die Stufen vom Nullstrom an ausmißt. Diese Differenzen können zweierlei Ursachen haben:

1. Die Disulfidstufe wird durch das vorangehende Maximum gehoben; es ist daher nicht zulässig, sie vom Nullstrom an auszumessen.

2. Die Disulfidstufe wird durch den Zusatz der methanol. Campherlösung gedrückt.

Um dies zu klären, wurde der Einfluß der Campherlösung, die zwei Wirkungskomponenten, nämlich Campher und Methanol enthält, untersucht. Zunächst wurde die Abhängigkeit der Diffusionsstromhöhe von der Campherkonzentration bei konstantem Methanolgehalt der Lösung geprüft.

Herstellen der Lösungen. Von methanol. Campherlösungen verschiedener Konzentration wurde je 1 ml zu 10 ml einer Disulfidstammlösung pipettiert. Die Stammlösung wurde knapp vor der Versuchsreihe durch Einwaage frisch bereitet und während der Versuchsdauer in einem mit N_2 ausgespülten Meßkolben aufbewahrt. Jede Lösung hatte somit anfangs dieselbe Disulfid-, Na^+-, OH^-- und Methanolkonzentration.

Um die auf die Zersetzung des Disulfides zurückzuführende Abnahme des Diffusionsstromes auszuschalten, wurde zu Beginn und am Ende der Versuchsreihe eine Lösung mit demselben Camphergehalt aufgenommen, so daß die Diffusionsstromhöhe für jeden dazwischenliegenden Zeitpunkt interpoliert werden konnte.

Aufnahmetechnik. Die zur Aufnahme fertigen Lösungen wurden mit 1 ml einer ges. Natriumsulfitlösung (1,94 m) versetzt und sofort polarographiert. Auf diese Weise konnte das zeitraubende N_2-Durchleiten erspart und die Versuchsreihe in 80 Min. beendet werden. Durch den Sulfitzusatz wurde die Stufenhöhe verkleinert; da jedoch jede Lösung 0,19 m Na_2SO_3 enthielt, muß die Stufenerniedrigung in allen Fällen gleich groß sein. Der Zeitabstand zwischen den einzelnen Aufnahmen kann mit etwa 15 Min., der mittlere Fehler in i_d bei der verwendeten Galvanometerempfindlichkeit von $^1/_{50}$ mit $\pm$ 50 mm angenommen werden.

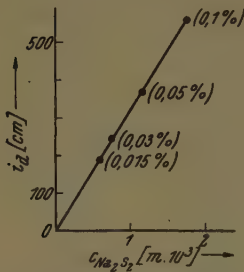


Abb. 5. Stufenhöhe in Abhängigkeit von der Disulfidkonzentration bei verschiedenem Camphergehalt (1,67 n NaOH; 8,3% Methanol).

Die gefundenen Werte sind in Tabelle 5 dargestellt. Aus ihnen geht hervor, daß die *Stufenhöhe des Disulfids vom Camphergehalt der Lösung unabhängig ist.*

Tabelle 5.
$1{,}24 \cdot 10^{-3}$ m Na_2S_2; 1,67 n NaOH; 8,3% CH_3OH; 0,19 m Na_2SO_3.

Polarogramm ..	106/1	106/2	106/3	106/4	106/5	106/6
% Campher	0,08	0,04	0,025	0,016	0,008	0,08
i_d (cm)	226	210	213	211	202	184
$E_{1/2}$ (V).....	— 1,35	— 1,34	— 1,30	— 1,30	— 1,31	— 1,36

Ist die Diffusionsstromhöhe vom Campherzusatz unabhängig, so muß sie in Lösungen gleichen Methanolgehaltes, aber verschiedener Campherkonzentration der Konzentration des Disulfids proportional sein. Die in Tabelle 6 und Abb. 5 angeführten Versuchsergebnisse bestätigen diese Annahme.

Kolthoff und Mitarb.[8] haben das bei der Reduktion von Cystin an der Tropfkathode auftretende sehr hohe Maximum durch Zusatz von Campher völlig unterdrücken können. Die Welle wird — wie in unserem Falle (siehe Abb. 3) — steiler, gleichzeitig aber um 1 Volt nach nega-

[8] Siehe Anm. 5, S. 394.

Tabelle 6.

Pol.	% Campher	i_d (cm)	$E_{1/2}$ (V)	$c_{Na_2S_2}$ (m · 10^3)	Bemerkung
105/2	0,1	555	— 1,42	1,74	19,6° C
105/3	0,05	370	— 1,36	1,16	
105/4	0,03	248	— 1,28	0,76	
105/5	0,015	187	— 1,28	0,592	
110/2	0,04	225	— 1,35	0,942	15,8° C
110/4	0,02	260	— 1,33	0,995	
110/6	0,01	300	— 1,25	1,25	

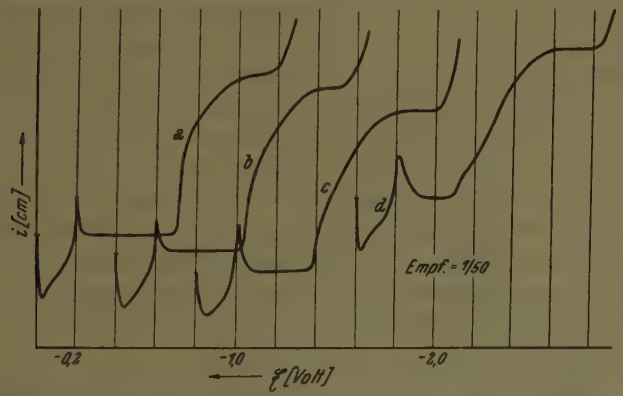


Abb. 6. Einfluß der Campherkonzentration auf die Disulfidwelle (1,24 · 10^{-3} m Na_2S_2; 1,67 n NaOH; 0,19 m Na_2SO_3; 8,3% CH_3OH). a) 0,04; b) 0,025; c) 0,016; d) 0,008% Campher. Die Nullstromlinie ist jeweils am Kurvenbeginn durch einen waagrechten Strich angedeutet.

tiveren Potentialwerten verschoben. *Kolthoff* erklärt die Erscheinung folgendermaßen: Campher stört als Dipolmolekül die bevorzugte Orientierung des Cystins am Hg, bzw. verhindert sie ganz. Erst bei so negativen Potentialwerten, bei denen Campher desorbiert wird, kann die Reduktion des Cystins, dann aber praktisch bei konstantem Potential, beginnen. Man erhält ungewöhnlich steile, um ihren Mittelpunkt unsymmetrische Kurven. In 0,1 n NaOH soll die Desorption des Camphers bei — 1,35 V beginnen und bei — 1,45 V beendet sein.

Da die Disulfidstufe etwa bei dem Desorptionspotential von Campher liegt, wird sie nicht verschoben, sondern nur aufgerichtet. Aus Abb. 6 ist zu entnehmen, wie sich das Aussehen der Stufe bei steigendem Campherzusatz verändert. So genügen schon kleine Camphermengen, um das Maximum herabzusetzen; diese können jedoch bei nur etwas negativerem Potential die Hg-Oberfläche nicht mehr genügend blockieren, so daß die Reduktion des Disulfids nur wenig verzögert einsetzt. Die Welle ähnelt dann in Gestalt und Halbstufenpotential den in thymolblauhaltigem

Medium erhaltenen Stufen (siehe Abb. 4). Mit wachsendem Camphergehalt wird ein immer größerer Anfangsteil der Welle abgeschnitten. Übereinstimmend damit werden die $E_{1/2}$-Werte, wie aus den Tabellen 5 und 6 ersichtlich, mit steigendem Camphergehalt negativer. Das Maximum wird kleiner und verschwindet bei genügend kleiner Disulfidkonzentration schließlich ganz.

d) Stufenhöhe in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration.

Um den Einfluß des Methanolgehaltes der Lösung auf die Disulfidstufe zu untersuchen, wurden jeweils durch Einwaage ungefähr gleich konzentrierte Disulfidlösungen frisch hergestellt. Zu diesen wurde soviel methanol. Campherlösung verschiedener Konzentration zugesetzt, daß die Campherkonzentration in allen Lösungen die gleiche war. Die Disulfidkonzentration lag um $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ m und wurde aus der Geraden der Konzentrationsabhängigkeit auf $1{,}52 \cdot 10^{-3}$ m interpoliert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 und Abb. 7 enthalten. Sie zeigen, daß die *Stufenhöhe* eine Funktion des Methanolgehaltes ist, und zwar *nimmt sie mit steigendem Gehalt an CH_3OH ab.*

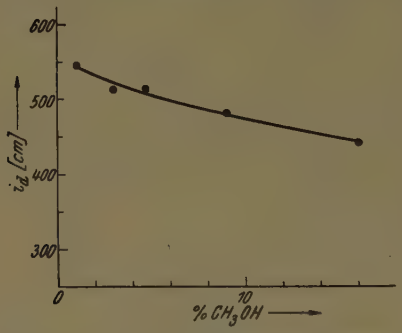


Abb. 7. Stufenhöhe in Abhängigkeit vom Methanolgehalt der Grundlösung. $1{,}52 \cdot 10^{-3}$ m Na_2S_2; 0,05% Campher; 1,82 n NaOH.

Tabelle 7.
1,82 n NaOH; 0,05% Campher.

Pol.	$c_{Na_2S_2}$ ($m \cdot 10^3$)	i_d (cm)	$E_{1/2}$ (V)	% CH_3OH	i_d ($1{,}52 \cdot 10^{-3}$ m)
107/1	1,62	470	— 1,32	16	441
107/2	1,52	480	— 1,35	9	480
107/3	1,85	625	— 1,35	4,7	513
107/4	1,51	510	— 1,39	2,9	513
107/5	1,30	466	— 1,36	1,0	545

3. Einfluß des Grundelektrolyten auf die Disulfidstufe.

a) Einwertige Kationen.

Alle bisher angeführten Versuche waren in etwa *2 n NaOH* als Grundelektrolyt durchgeführt worden. 2 n NaOH haben wir seinerzeit deshalb gewählt, weil wir sowohl beim *Schlippe*schen Salz als auch beim Thioarsenat (loc. cit.) beobachtet hatten, daß die Stufen erst oberhalb eines bestimmten pH-Wertes der Grundlösung gut ausgebildet auftraten.

In der Zwischenzeit durchgeführte Aufnahmen von *Schlippe*schem Salz in verschiedenen Grundelektrolyten, über die wir in Kürze berichten werden, haben jedoch ergeben, daß nicht der pH-Wert der Grundlösung, sondern deren *Kationenkonzentration* bzw. *-wertigkeit* von besonderem Einfluß auf die Stufe ist. Der Grenz-pH-Wert des Grundelektrolyten ist demnach nur durch die Zersetzlichkeit des Thiosalzes gegeben.

So konnte das Disulfid in *neutraler* Grundlösung (2 n NaCl) nicht aufgenommen werden, da spontan Zersetzung eintrat; die Lösung trübte sich, gleichzeitig war H_2S-Geruch über der Lösung wahrnehmbar.

Auch in *Ammoniak* erwies sich Na_2S_2 als unbeständig; schon nach kurzer Zeit tritt Zersetzung unter Schwefelabscheidung ein. Als Grundlösung wurde 2 n NH_3 verwendet, für die sich ein pH von 11,78 berechnet. Leitet man gereinigten N_2 durch eine Disulfidlösung in 2 n NH_3, so ist bereits nach 5 Min. eine weiße Trübe sichtbar (bei ruhigem Stehen der Lösung tritt diese um 2 bis 3 Min. später auf). Nach 2 Stdn. ist die Zersetzung soweit fortgeschritten, daß man im Polarogramm keine Stufe mehr erhält. Bemerkenswert ist, daß das Maximum, dessen Spitze je nach Disulfidkonzentration zwischen —0,9 bis —1,2 V liegt, *erhalten* bleibt. Wir haben somit ein Maximum vor uns, dem keine Stufe folgt und das sich ebenfalls durch Campherzusatz unterdrücken läßt. Die Welle, die man bei weniger weit vorgeschrittener Zersetzung erhält, hat ein $E_{1/2}$ von —1,25 V; der Diffusionsstrom sinkt auffallenderweise bei negativer werdendem Potential wieder jäh ab. — Macht man die ammoniakal. Disulfidlösung 0,2 n an NaOH, so wird sie beständiger, gibt aber nur schwer auswertbare Stufen, deren $E_{1/2}$ bei —1,45 V, also sehr negativ liegt.

Löst man Disulfid in *KOH*, so erhält man qualitativ wie quantitativ dieselbe Stufe wie in NaOH. Das der Stufe vorangehende Maximum ist etwa so hoch wie diese selbst und durch Campher bzw. Thymolblau unterdrückbar. Die Übereinstimmung in Stufenhöhe und Halbstufenpotential geht aus folgender Übersicht hervor:

Tabelle 8.

Pol.	Grundlösung Ges. Campher; 9% CH_3OH	$c_{Na_2S_2}$ ($m \cdot 10^3$)	i_d (cm)	$E_{1/2}$ (V)	Max.-Spitze
99/3	1,82 n KOH	2,31	660	—1,43	—0,89
interpol.	1,82 n NaOH	2,30	690	—1,42	—0,85

In Grundlösungen, in denen *Hydroxylion zum Teil durch Chloridion ersetzt* ist, gibt das Disulfid wesentlich höhere Maxima, die mehr als das Doppelte der Stufenhöhe betragen können.

Der Vollständigkeit halber wurden Aufnahmen von Disulfid in $(C_2H_5)_4NOH$ gemacht. Das bei $-1{,}0$ V liegende Maximum ist etwa 3mal so hoch wie die Stufe selbst, die sich nur schwer erkennbar mit einem $E_{1/2}$ von $-1{,}3$ V anschließt. Auch hier fällt der Diffusionsstrom von $-1{,}6$ V an allmählich ab und beträgt bei $-2{,}0$ V nur noch ein Drittel seiner ursprünglichen Höhe. Durch die bisher verwendeten Maximumunterdrücker wird das Maximum, allerdings nur bis auf Stufenhöhe, herabgesetzt; immerhin wird die Stufe dadurch soweit abgetrennt, daß man sie auswerten kann. Der Abfall des Diffusionsstromes mit negativer werdendem Potential ist bei Thymolblauzusatz weniger ausgeprägt als mit Campher.

b) Einfluß der Natriumionenkonzentration.

Im folgenden sind Versuche beschrieben, die die Veränderung des Halbstufenpotentials mit der Natriumionenkonzentration beinhalten. Der Variationsbereich ist schmal, da einerseits die obere Grenze der Na^+-Konzentration durch den Gehalt der ges. NaCl-Lösung (5,4 m) gegeben ist, anderseits die Konzentration des Leitsalzes nicht zu klein gewählt werden darf (so erhält man in 0,1 n NaOH nur mehr eine verkümmerte, schlecht auswertbare Stufe mit einem $E_{1/2}$ von $-1{,}55$ V). Vorversuche mit Campher als Maximumunterdrücker haben ergeben, daß das Halbstufenpotential mit steigender Na^+-Konzentration weniger negativ wird (siehe Tabelle 9). Da die Halbstufenpotentiale durch Thymolblau weniger beeinflußt werden, wurde für die endgültigen Versuche dieses dem Campher vorgezogen. Die erhaltenen Werte sind aus Tabelle 10 zu ersehen.

Tabelle 9.

Ges. Campher; 9% CH_3OH.

Pol.	$c_{Na_2S_2}$ (m · 10^3)	$E_{1/2}$ (V)	pH[9]	c_{Na^+} (n)	$E_{1/2}$ ($1{,}30 \cdot 10^{-3}$ m)
86/4	1,60	— 1,37	11,92	3,34	— 1,37
101/4	0,898	— 1,37	11,92	3,34	— 1,37
87/5	1,31	— 1,39	13,95	2,73	— 1,39
interpol.	1,30	—	—	1,82	— 1,40
102/5	1,32	— 1,40	12,92	1,30	— 1,40
102/3	2,31	— 1,55	12,92	0,09	— 1,52

Interpoliert man auf eine Disulfidkonzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ m und trägt die zugehörigen $E_{1/2}$-Werte (Tabelle 10, letzte Kolonne) gegen die Natriumionenkonzentration auf, so erhält man eine Kurve (Abb. 8a), während sich in der logarithmischen Darstellung ($E_{1/2}$ gegen log c_{Na^+};

[9] Das pH der Grundlösung ist, wie in einer folgenden Mitteilung gezeigt wird, auf die Disulfidstufe (Stufenhöhe; $E_{1/2}$) ohne Einfluß.

Tabelle 10.

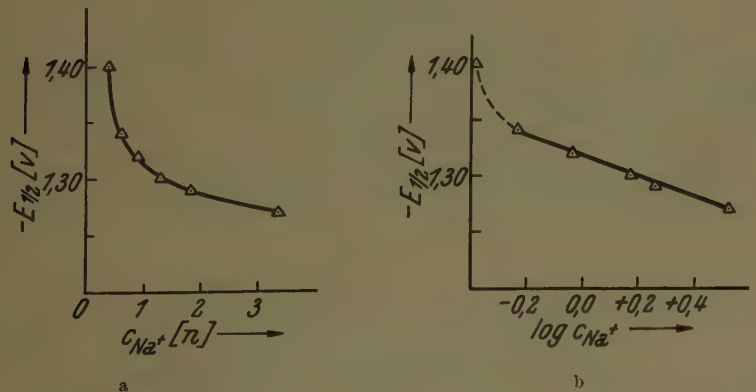
0,01% Thymolblau; 2% CH_3OH.

Pol.	$c_{Na_2S_2}$ (m · 10^3)	$E_{1/2}$ (V)	pH ⁹	c_{Na^+} (n)	log c_{Na^+}	$E_{1/2}$ (1,0 · 10^{-3} m)
101/3	1,29	— 1,28	11,92	3,34	0,524	— 1,27
interpol.	1,00	—	—	1,82	0,260	— 1,29
102/4	1,60	— 1,31	12,92	1,30	0,170	— 1,30
114/6	0,974	— 1,32	13,96	0,92	— 0,036	— 1,32
114/8	1,03	— 1,34	13,66	0,59	— 0,229	— 1,34
114/2	0,694	— 1,40	13,25	0,42	— 0,377	— 1,40
114/4	0,972	— 1,40	13,25	0,42	— 0,377	— 1,40

Abb. 8b), mit Ausnahme des Wertes für die verdünnteste Lösung, eine lineare *Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Na^+-Konzentration ergibt.*

c) Mehrwertige Kationen.

In 0,2 m *$Ba(OH)_2$* gibt Na_2S_2 eine Stufe, die weniger negativ als in 2 n NaOH liegt und daher vom Maximum, das bei — 1,1 V auftritt, fast ganz verdeckt wird. Zusatz von Campher oder Thymolblau vermag auch hier das Maximum zu unterdrücken. Abb. 9 zeigt die Aufnahme



a b

Abb. 8. a) $E_{1/2}$ in Abhängigkeit von der Na+-Konzentration. b) $E_{1/2}$ in Abhängigkeit von log c_{Na^+}.

von 2,8 · 10^{-3} m Na_2S_2 in 0,2 m $Ba(OH)_2$; 10% CH_3OH; 0,02% Campher. Das Halbstufenpotential liegt bei — 1,21 V. Aus Tabelle 11 ist die Konzentrationsabhängigkeit der Disulfidstufe in 0,2 m $Ba(OH)_2$ ges. an Campher zu ersehen. Die Stufen sind etwas höher als in 2 n NaOH (siehe Abb. 2). Bei Zusatz von Thymolblau erhält man dasselbe $E_{1/2}$ wie in 0,02% Campher enthaltenden Lösungen, nämlich — 1,21 V.

Tabelle 11.

Pol.	$c_{Na_2S_2}$ (m · 10^3)	i_d (cm)	$E_{1/2}$ (V)	Max.-Unterdrücker
111/1	0,405	90	— 1,37	ges. Campher
111/5	0,692	252	— 1,39	„ „
111/3	1,69	605	— 1,43	„ „
111/7	3,36	1210	— 1,51	„ „
111/8	1,49	411	— 1,21	0,01% Thymolblau

Auf Grund der in Abschnitt 3 b erhaltenen Ergebnisse ist für $1 \cdot 10^{-3}$ m Disulfidlösungen in 0,4 n NaOH (ges. an Campher) — also in der Kationenstärke mit 0,2 m $Ba(OH)_2$ vergleichbar — ein $E_{1/2}$ von etwa — 1,45 V zu erwarten. In 0,2 m $Ba(OH)_2$ ges. an Campher liegt das $E_{1/2}$ für die gleiche Disulfidkonzentration bei — 1,40 V. Der Einfluß des Grundelektrolytenkations auf das Halbstufenpotential ist unverkennbar und in Lösungen geringerer Campherkonzentration bzw. in Anwesenheit von Thymolblau besonders gut ersichtlich.

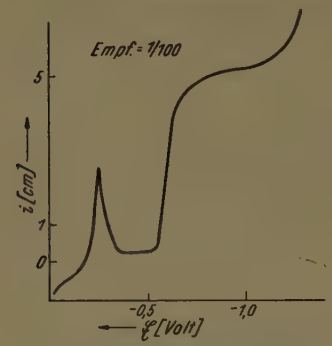


Abb. 9. Stufe des Na_2S_2 in $Ba(OH)_2$. $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ m Na_2S_2; 0,2 m $Ba(OH)_2$; 0,02% Campher; 2% CH_3OH.

Ein Übergang zu Grundlösungen mit *3wertigen Kationen* war nicht möglich. Selbst Lanthan, der stärkste Basenbildner unter den 3wertigen Metallen, erwies sich als ungeeignet. Aus Lanthansalzlösungen, die 0,01 n an NaOH sind, fällt bereits $La(OH)_3$ aus. Wurde nur so viel NaOH zugesetzt, daß die Lösung noch klar blieb, so war das Disulfid in ihr nicht mehr beständig und zersetzte sich unter Bildung einer weißen Trübe.

d) Anioneneinfluß.

Um den Einfluß der Anionen auf die Stufe des Disulfids kennenzulernen, wurden Grundelektrolyten mit verschiedenwertigen Anionen untersucht. Grundlösungen folgender Zusammensetzung wurden verwendet:

Grundlösung A: 0,6 m K_2SO_4; 0,2 n NaOH.
„ B: 0,3 m Na_3PO_4 (pH = 12,8).
„ C: 0,5 m $K_4[Fe(CN)_6]$; 0,2 n NaOH.

Ferner wurde eine Na_2S-Lösung als Grundelektrolyt versucht; in ihr ist die Disulfidstufe sehr auseinandergezogen; der Diffusionsstrom steigt allmählich an, so daß die Welle zu einem Knick deformiert ist.

Die in den drei angeführten Grundlösungen gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 12 enthalten. Sowohl die Halbstufenpotentiale als auch die Stufenhöhen bleiben im Vergleich zu den Aufnahmen in 2 n NaOH im wesentlichen unverändert. Auch das Aussehen der Stufe ist dasselbe. *Die Wertigkeit des Grundelektrolytenanions ist also ohne Einfluß auf die Disulfidstufe.*

Tabelle 12.

Pol.	Grundlösung	Max. Unterdrücker	$c_{Na_2S_2}$ ($m \cdot 10^3$)	i_d (cm)	$E_{1/2}$ (V)
122/2	A	—	1,32	327	— 1,40
122/3	A	0,05% Campher.....	1,21	385	— 1,40
122/4	A	0,01% Thymolblau ...	0,825	202	— 1,28
124/3	B	—	1,28	215	— 1,39
124/4	B	0,05% Campher.....	1,20	400	— 1,37
124/2	B	0,01% Thymolblau ...	0,660	161	— 1,34
125/2	C	—	1,75	350	— 1,43
125/3	C	0,05% Campher.....	1,61	520	— 1,39
125/4	C	0,01% Thymolblau ...	1,05	255	— 1,34

Zusammenfassung.

Natriumdisulfid ist in alkalischer Lösung an der Quecksilber-Tropfkathode reduzierbar. Die Stufenhöhe ist der Disulfidkonzentration im untersuchten Bereich proportional; das Halbstufenpotential verschiebt sich mit steigender Konzentration zu negativeren Potentialwerten. Die Wirkung einer Reihe von Maximumunterdrückern auf das der Stufe vorangehende, scharfe Maximum wurde untersucht. Die Abhängigkeit der Stufenhöhe von Campher- wie auch von Methanolzusätzen wurde ermittelt. Der Einfluß des Grundelektrolyten auf die Stufe wurde geprüft; das Halbstufenpotential ergab sich hierbei als Funktion der Kationenstärke der Lösung.

Über die Ramanspektren der Oxime. II*.

Von

L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität und dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 24. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Im folgenden teilen wir die Ergebnisse von Ergänzungsbeobachtungen zu unserer I. Mitteilung[1] über diesen Gegenstand mit. Das neue Zahlenmaterial ist im Anhang zusammengestellt; es ist nicht so erschöpfend, als es wünschenswert wäre, da die Gemeinschaftsarbeit durch die Abwanderung des einen von uns *(L. K.)* an ein anderes Institut unterbrochen wurde. Immerhin lassen sich, wie die anschließende Diskussion zu zeigen versucht, einige Aussagen ableiten.

1. Die charakteristische Frequenz der C:N-Bindung in der Oximgruppe C:N · OH.

a) In Tabelle 1 sind zunächst die Frequenzwerte ω (C:N) in cm^{-1} der aliphatischen Oxime jenen der *Schiff*schen Basen[2] (speziell N-Methylalkylidenaminen) gegenübergestellt. In den zu den Basen analog gebauten Aldoximen liegen sie um rund 20 cm^{-1} tiefer. Hierfür könnte man zwei Effekte als Erklärung heranziehen: Entweder die stärkere Elektronenaffinität des an N sitzenden Hydroxylsauerstoffes, die π-Elektronen aus der Doppelbindung herauszieht. Oder die bekannte Assoziationsfähigkeit der Oxime; in diesem Falle allerdings müßte man eine am N-Atom angreifende H-Brücke annehmen, um die Frequenz-

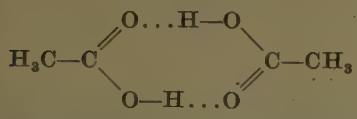
* Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1] I: *L. Kahovec* und *K. W. F. Kohlrausch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1541 (1942).

[2] *L. Kahovec*, Z. physik. Chem., Abt. B **43**, 364 (1939); Acta Phys. Austr. **1**, 307 (1948).

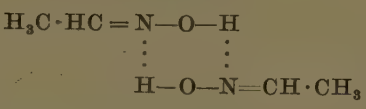
erniedrigung, etwa in Analogie zum Falle der Essigsäure-CO-Bindung, verständlich zu machen. Also Dimerisierung von

Essigsäure



und

Aldoxim



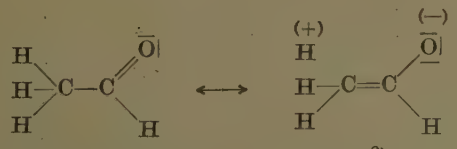
Diese Dimerisierung scheint gut zu den Erfahrungen[3] über die Oximassoziation und über die Kleinheit des Dipolmomentes[4] selbst in sehr verdünnten Lösungen zu passen. Der in der dimeren Säure mögliche Bindungsausgleich innerhalb der -Gruppe fehlt bei den Oximen; dementsprechend ist auch die Frequenzerniedrigung bei diesen weitaus geringer.

Tabelle 1. Frequenzwerte der C:N-Bindung.

R	Schiffsche Basen $R \cdot HC{:}N \cdot CH_3$	Alkylaldoxime $R \cdot HC{:}N \cdot OH$	Alkylketoxime $R \cdot C(CH_3){:}N \cdot OH$
H_3C	1673	1660	1666
$H_5 \cdot C_2$	1674	1652	1663
n — $H_7 \cdot C_3$...	1672	1652	1656
i — $H_7 \cdot C_3$...	1673	1649	1655
i — $H_9 \cdot C_4$...	—	1656	—

b) *Chloraloxim* ist ein besonders auffallendes Beispiel für das Verhalten der Doppelbindung in der Oximgruppe; die C:N-Frequenz beträgt 1619 cm^{-1}, ist also gegenüber jener in Acetaldoxim um nicht weniger als 40 cm^{-1} *erniedrigt*. Dies ist deshalb unerwartet und überraschend, weil im Chloral $Cl_3C \cdot HC{:}O$ die C:O-Frequenz gegenüber jener im Acetaldehyd $H_3C \cdot HC{:}O$ um rund 40 cm^{-1} *erhöht* ist. Qualitativ läßt sich dieser bemerkenswerte Unterschied vielleicht in folgender Art verständlich machen: Während von den mesomeren Grenzformen der Aldehyde:

I Acetaldehyd

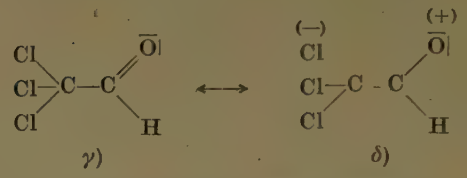


α) β)

[3] *E. Beckmann*, Z. physik. Chem. **2**, 715 (1888).

[4] Vgl. z. B. *O. Hassel* und *E. Naeshagen*, Z. physik. Chem., Abt. B **4**, 217 (1929).

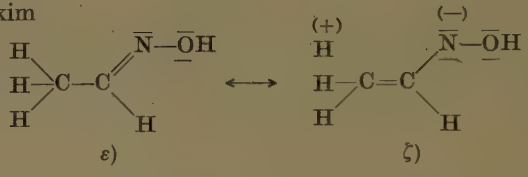
II Chloral



γ) δ)

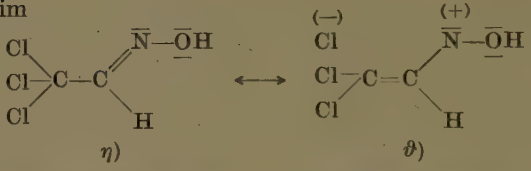
wegen der hohen Elektronenaffinität des Sauerstoffs in I die Form β, in II die Form γ einen verhältnismäßig starken Einfluß hat[5], die CO-Frequenz daher von I nach II zunimmt, ist es bei den Oximen wegen der geringeren El.-Affinität des Stickstoffs umgekehrt:

III Acetaldoxim



ε) ζ)

IV Chloraloxim

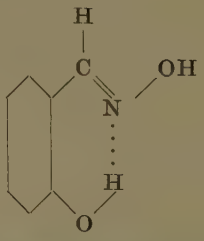


η) ϑ)

In III überwiegt der Einfluß von ε, in IV eher jener von ϑ, so daß die CN-Frequenz von III nach IV abnimmt.

Ob und wieweit derlei schematisierende Betrachtungen imstande sind, die beobachteten starken Unterschiede im Verhalten der Doppelbindungen auch quantitativ zu erklären, bleibt dabei eine offene Frage.

c) Im *Salicylaldoxim* geht die CN-Frequenz auf 1617 herab, verglichen mit dem Wert 1640 in Benzaldoxim. Es dürfte kaum zweifelhaft sein, daß diese Erniedrigung durch die zu einem „inneren" Ring führende Wasserstoffbrücke bewirkt wird:



Ganz ähnliche Anomalien treten bei der CO-Gruppe der aromatischen Carbonylverbindungen auf, wenn in Ortho-Stellung mit OH substituiert

[5] Vgl. *H. Seewann-Albert*, Acta Phys. Austr. 1, 346 (1948).

wird[6]. Auch das unterschiedliche chemische Verhalten („Unterdrückung des Phenolcharakters") des o-Oxybenzaldoxims gegenüber den analogen m- und p-Derivaten wird auf Ringbildung zurückgeführt[7, 8].

d) Auch bei den *Glyoximen* ist das Verhalten der CN-Frequenzen eigenartig:

Methylglyoxim	$HO \cdot N{=}C(CH_3){-}HC{=}N \cdot OH$	1516 (8)	1630 (4)
Dimethylglyoxim	$HO \cdot N{=}C(CH_3){-}(H_3C)C{=}N \cdot OH$	1506 (7)	1645 (12)
Phenylglyoxim	$HO \cdot N{=}C(Ar){-}HC{=}N \cdot OH$	α) 1506 (6)	[1606 (12)]
		β) 1524 (8)	[1607 (14)]

Die eckig geklammerten Frequenzen gehören zum Doppelbindungssystem der Benzolkette und verdecken möglicherweise eine durch Konjugation mit ihr erniedrigte (verglichen mit den Alkylglyoximen) CN-Frequenz. Ob der überraschend niedere Wert ($\sim$ 1510) der einen der beiden CN-Linien auf die Auswirkung der mechanischen Koppelung zweier CN-Gruppen zurückführbar ist, können wir nicht entscheiden, wenngleich diese Erklärung naheliegt.

2. Zur Stereoisomerie der Oxime.

a) *Acetaldoxim.* Linienzahl und Polarisationsverhältnisse im Ramanspektrum sowie der Vergleich mit den Spektren ähnlich gebauter Moleküle (Dimethyläthylen, Äthyliden-methylamin, Azomethan) haben uns (vgl. I) zur Aussage geführt, daß das flüssige $H_3C{-}HC{=}N{-}OH$ entweder in cis- (anti bezüglich H und OH) Form der Kette oder als ein cis-trans-Gemisch vorliegt. Diesbezüglich scheinen wir in Übereinstimmung mit der allgemeinen Anschauung[9] zu stehen.

b) *Benzaldoxim.* Ramanspektren für *beide* isomere Formen (α und β) liegen vor für Phenylglyoxim (vgl. den Abschnitt 1 d) mit sehr unvollständigem Ergebnis, für die Hydrochloride von Mesityloxydoxim und für Benzaldoxim. Eine Analyse der Spektren gelang nur im letztgenannten Fall, über den bereits eine vorläufige Mitteilung[10] vorgelegt wurde.

---

[6] *L. Kahovec* und *K. W. F. Kohlrausch*, Z. physik. Chem., Abt. B 38, 119 (1937).

[7] Vgl. *N. V. Sidgwick*, The organic Chemistry of Nitrogen, S. 194. Oxford. 1937.

[8] Vgl. *K. Freudenberg*, Stereochemie, S. 979. Wien: Deuticke. 1932.

[9] Vgl. Anm. 8, S. 984 und 991.

[10] *L. Kahovec* und *K. W. F. Kohlrausch*, Anz. Akad. Wiss. Wien 81, 31 (1944).

Tabelle 2. Ramanspektren von Benzaldoxim.

Nr.	α-Form			β-Form (krist.)	Zuordnung
	$B \cdot M \cdot$ (fl)	(fl)	(krist.)		
1		189 (3 *sb*) *e*	↑	↑	○ Γ
2	308 (2)	311 (4) *k, e*	⋮	⋮	○ Δ
3	371 (2)	372 (4) *k, e*	verdeckt	verdeckt	○ Δ
4	452 (1)	445 (1) *e*	⋮	⋮	○ Γ
5		506 ($^1/_2$) *e*	↓	↓	○ Γ
6			583 (00) *e*	578 (0) *e*	×
7	618 (3)	616 (5) *k, e*	622 (3) *e*	619 (3) *e*	○ ω_2
8		639 (1) *e*	647 (0?) *e*		×
9	746 (1)	750 (2) *k, e*	764 (1) *e*	733 ($^3/_2$) *e*	○ ω_1
10		841 ($^1/_2$) *e*			○ $\gamma_{2,3}$
11	858 (2)	866 (4) *k, e*	876 (2) *e*	846 ($^3/_2$) *e*	× (N · O?)
12	996 (5)	999 (11) *k, f, e*	1004 (9) *f, e*	1002 (8) *g, f, e*	○ ω_4
13	1020 (2)	1027 (5) *k, e*	1033 (3) *e*	1030 (3) *e*	○ δ_5
14		1155 (3) *k, e*	1159 (1) *e*	1159 ($^3/_2$) *e*	○ δ_4
15	1180 (3)	1176 (7) *k, i, e*	1184 (6) *e*	1186 (7) *f, e*	○ δ_3
16	1207 (5)	1210 (11) *k, i, e*	1214 (10) *g, e*	1209 (2) *e*	○ ω_3
17	1285 (2)	1292 (5) *k, e*	1286 ($^1/_2$) *e*	1295 ($^1/_2$) *e*	○ δ_1
18		1322 (5) *k, e*	1324 (4*b*) *e*	1354 (5) *e*	× (C · H)
19	1433 (2)	1440 (6) *k, e*	1443 (5) *e*	1434 (4) *e*	○ ω_5
20			1475 (3) *e*		× ?
21		1498 (5) *k, e*	1501 (5) *e*	1491 ($^3/_2$) *e*	○ ω_6
22		1575 (5) *k, e*	1579 (2) *e*		○ ω_7
23	1603 (5)	1600 (12) *k, f, e*	1602 (13) *f, e*	1598 (13) *f, e*	○ ω_8
24	1628 (5)	1629 (11) *k, e*	1635 (12) *f, e*	1645 (12) *e*	× (C:N)
25	3052 (3 *b*)	3054 (5*b*) *k, e*	fehlt	fehlt	*ν*
1	2	3	4	5	6

Zunächst bringt Tabelle 2 das vorliegende Beobachtungsmaterial: Spalte 1, fortlaufende Numerierung der Ramanlinien; Spalte 2, Beobachtungen von *Bonino-Manzoni*[11] an der flüssigen α-Form; Spalten 3, 4, 5, eigene Beobachtungen an der flüssigen bzw. kristallisierten α- und an der kristallisierten β-Form; Spalte 6, der Zuordnungsversuch, der sich auf die im folgenden kurz angedeutete Analyse der Spektren bezieht. Das Zeichen ○ bedeutet, daß die Frequenz zu einer Schwingungsform der Gruppe $C_6H_5 \cdot C$ gehört, und zwar zu nichtebenen (Γ) bzw. ebenen (Δ) Biegungs- und zu ebenen (ω) Valenzschwingungen der CC-Kette, oder zu Biegungs- (γ, δ) und Valenz- (ν-) Schwingungen der aromat. CH-Bindung. Dabei ist zu bemerken, daß ω_1 und ω_3 erfahrungs- und rechnungsgemäß substituentenempfindlich sind. — Die mit × bezeichneten Frequenzen sind somit der Oximgruppe HC:N · OH zuzuordnen.

Abb. 1 vermittelt einen Einblick in die Grundlagen der in Tabelle 2 angegebenen Zuordnung, wobei allerdings auf die ins Einzelne gehende

[11] *G. B. Bonino* und *R. Manzoni-Ansidei*, Z. physik. Chem., Abt. B 22, 169 (1933).

Analyse der Spektren monosubstituierter Benzole nur verwiesen werden kann[12].

In den Vergleichsmolekülen II bis V unterscheiden sich die cis- und trans-Formen durch: 1. Die Benzolfrequenz ω_3 nimmt von cis nach trans zu; 2. die Benzolfrequenz ω_7 tritt, wenn überhaupt, nur in cis auf (zwei weitere Beispiele, Stilben und das Acetat zu IV, stützen diese Aussage); 3. die C:C-Frequenz der Gruppe HC:CH nimmt von cis nach trans zu; 4. die eine der zugehörigen δ (CH)-Frequenzen (um 1260)

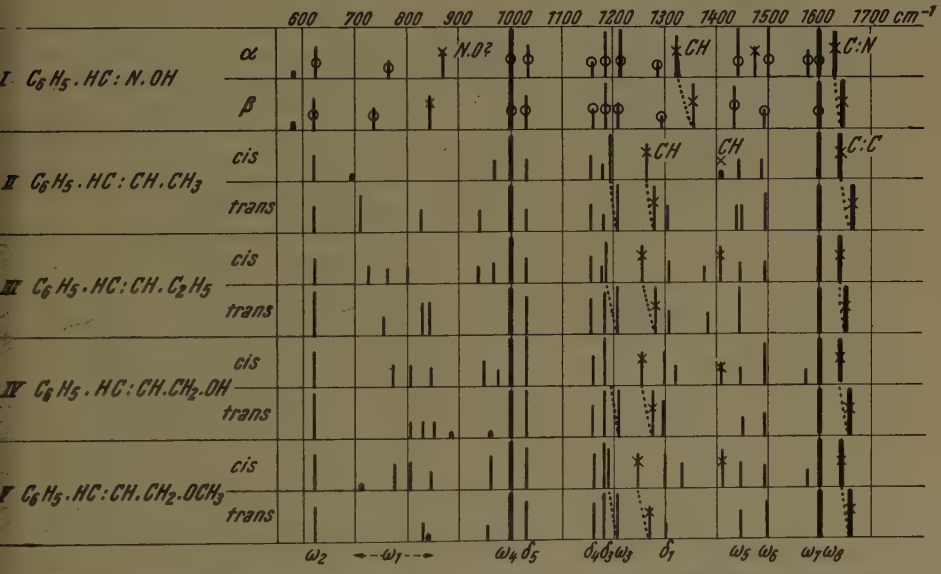


Abb. 1. Ramanspektren von Benzaldoxim und Vergleich mit ähnlichen Strukturen in cis- und trans-Stellung.

nimmt von cis nach trans zu; 5. die zweite δ (CH)-Frequenz (um 1410) ist aus Symmetriegründen nur in cis ramanaktiv.

Vergleicht man diese Unterschiede mit jenen in den Oximspektren, so findet man Aussage 2, 3, 4 wieder beim Übergang vom α- zum β-Spektrum; bezüglich Aussage 1 ergibt sich statt einer Frequenz- nur eine starke Intensitätsänderung, während Aussage 5 nur zum Vergleich herangezogen werden könnte, wenn das Oxim in der sogenannten Nitron-

form $C_6H_5 \cdot HC{:}N\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$ vorläge. Dann wäre allerdings auch die Linie Nr. 20 von Tabelle 2 erklärt und in Übereinstimmung mit Aussage 5.

[12] *K. W. F. Kohlrausch* und Mitarbeiter, Mh. Chem. **74**, 1 (1941); **74**, 253 (1942); **76**, 32 (1944); **76**, 112 (1945).

Somit ergibt sich: Soweit man überhaupt aus den Schwingungsspektren der stereoisomeren Benzaldoxime Rückschlüsse auf die Struktur ziehen kann, muß man das niedriger schmelzende α-Oxim der cis-Form (bezüglich der Stellung von Ar und OH, das ist die anti-Form bezüglich der Stellung von H und OH) zuordnen. Und dies steht im Widerspruch zu der Folgerung, die aus dem chemischen Verhalten gezogen wird.

Anhang.

Wenn nichts anderes vermerkt, wurden die Oxime aus den entsprechenden Aldehyden bzw. Ketonen, Hydroxylaminhydrochlorid und Na_2CO_3 in wäßriger Lösung hergestellt. Zumeist wurde das Reaktionsgemisch mit NaCl gesättigt und das sich abscheidende Oxim nach der Abtrennung und Trocknung (mit Na_2SO_4) durch Destillation oder Umkristallisation gereinigt. — Es bedeutet: N ... Aufnahme in der „Normalapparatur"; N_1 ... mit Filter, N_2 ... mit Filter C, N_3 ... ohne Filterung des eingestrahlten Hg-Lichtes; ferner F ... Aufnahme in den Festkörperapparaturen, F_1 (Aufstrahlungsmethode, Hg e-Erregung), F_2 (Durchstrahlungsmethode, Hg k-Erregung).

1. *Propionaldoxim* $H_5C_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot H$; Sdp. 132 bis 135°/760 (Lit. 131 bis 131,5°, 131 bis 132°, 135°); $n_{D,20} = 1{,}4299$ (Lit. 1,4287). — $N_{1,2,3}$; Zahl der Streulinien $n = 43$.

$\Delta\nu$ = 142 (5), 223 (4), 340 (5 *b*), 435 (5), 487 (1), 551 (6), 615 (1), 690 (0 *b*), 766 (0 *b*), 887 (5), 923 (5), 1030 (6), 1075 (4), 1252 (3), 1290 (7), 1330 (4), 1368 ($^1/_2$?), 1433 (8), 1459 (8), 1652 (10), 2882 (12), 2908 (8), 2940 (12), 2976 (12).

Das von *M. Milone* ermittelte Ramanspektrum ist unbrauchbar.

2. *n-Butyraldoxim* $H_7C_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot H$; Sdp. 61,5 bis 63,0°/16, Sdp. 150 bis 152°/760 (Lit. 152°); $n_{D,17,5} = 1{,}4369$ (Lit.?). $N_{1,2}$, $n = 43$.

$\Delta\nu$ = 199 (6 *b*), 315 (5), 406 (4), 463 (2), 551 (4), 591 (3), 678 (1 *b*), 826 (3), 882 (5), 934 (4), 1015 (2), 1055 (2), 1089 (4), 1146 ($^1/_2$), 1226 (3), 1258 (5), 1295 (7), 1330 (1), 1430 (2), 1452 (8), 1652 (9), 2733 (2), 2870 (11), 2907 (10), 2934 (11), 2970 (8).

3. *i-Butyraldoxim* $(H_3C)_2HC \cdot C(:N \cdot OH) \cdot H$; Sdp. 53,0 bis 53,5°/15, Sdp. 140 bis 142°/760 (Lit. 139°, 140°); $n_{D,20,5} = 1{,}4288$ (Lit. 1,4302). $N_{1,3}$, $n = 51$.

$\Delta\nu$ = 140 (5 *b*), 210 (6 *b*), 327 (6), 347 (2), 454 (5), 483 (3), 558 (6), 602 (5), 688 (1), 832 (4), 850 (8), 925 (8), 962 (8), 1102 (8), 1154 (0), 1178 (6), 1280 (8), 1330 (8), 1384 (2), 1455 (9), 1649 (10), 2870 (6), 2910 (10), 2970 (2).

4. *i-Valeraldoxim* $(H_3C)_2HC \cdot H_2C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot H$; Sdp. 68 bis 70°/11, Sdp. 157 bis 158°/760 (Lit. 161,3°); $n_{D,20} = 1{,}4320$ (Lit. 1,4367). Verunreinigt durch Isovaleriansäure? $N_{1,3}$, $n = 38$.

$\Delta\nu$ = 201 (5 *b*), 276 (1), 296 (1), 331 (4), 372 (1 *b*), 439 (4), 564 (0), 597 (4 *b*), 680 (2 *b*), 806 (8), 834 (3), 921 (3), 959 (9), 1046 (3), 1114 (8), 1165 (7), 1228 (7), 1270 (8), 1335 (9), 1455 (10 *b*), 1656 (10), 2868 (12), 2964 (12).

5. *Chloraloxim* $Cl_3C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot H$. Dargestellt aus Chloralhydrat und Hydroxylaminhydrochlorid in Anwesenheit von $CaCl_2$ in wäßriger Lösung. Nach dem Erwärmen auf 50 bis 60° wurde im Kühlschrank abgekühlt, $CaCl_2$ mit H_2O in Lösung gebracht und das Oxim abfiltriert. Nach dem Trocknen wurde im Vakuum destilliert. Der Vorlauf besteht aus Chloral-

hydrat. Sdp. 71 bis 73°/12 (Lit. Sdp. 85°/20). Das Oxim blieb flüssig (Lit. Schmp. 39 bis 40°, 56°). $N_{1,3}$, $n = 32$.

$\Delta\nu$ = 168 (6), 198 (1), 220 (1), 255 (7), 291 (2), 365 (4?), 392 (0), 426 (10), 675 (4 *b*), 752 (7), 792 (6), 817 (2), 918 (3), 1007 (3), 1124 (6), 1252 (1), 1619 (9 *b*), 3020 (2??).

6. *α-Benzaldoxim* $H_5C_6 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot H$. Das in üblicher Weise dargestellte und mit CO_2 ausgefällte flüssige Oxim wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und mehrmals im Vakuum destilliert. Sdp. 117°/12 (Lit. Sdp. 117,5°/14); $n_{D,17} = 1{,}590$ (Lit. $n_{D,20} = 1{,}5827$). Durch Abkühlen wurde das Oxim zum Kristallisieren gebracht. Schmp. 38° (Lit. 35°). Aufnahmen an der unterkühlten Flüssigkeit: $N_{1,2,3}$, $n = 49$. Aufnahme am Kristallpulver: F_1, $n = 23$.

Zahlenangaben zu Nr. 6 und 7 im Text, Tabelle 2.

7. *β-Benzaldoxim.* Darstellung aus der α-Form nach *Beckmann.* Die ätherische Lösung der β-Form wurde mit Na_2SO_4 getrocknet, mit Aktivkohle erwärmt, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt; die entstehenden Kristalle wurden abgesaugt. Schmp. 113° (Lit. 126, 128 bis 130°). F_1, $n = 19$.

8. *Methyl-n-propyl-ketoxim* $H_3C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_3H_7$. Sdp. 68 bis 69°/15, Sdp. 167 bis 169°/760 (Lit. Sdp. 167°/763); $n_{D,18} = 1{,}4456$ (Lit. $n_{D,20} = 1{,}4450$). $N_{1,2}$, $n = 46$.

$\Delta\nu$ = 186 (7 *sb*), 311 (4 *b*), 350 (4 *b*), 392 (4), 432 (1?), 517 (5), 601 (5), 644 ($^1/_2$), 766 (2), 817 (8), 855 (1), 892 (3 *b*), 958 (5 *b*), 998 (1), 1040 (5), 1098 (6), 1214 (4), 1258 (4), 1298 (5), 1338 (1), 1370 (1 *b*), 1440 (6 *b*) + + 1458 (6 *b*), 1656 (10), 2873 (12), 2920 (12 *b*), 2972 (10).

9. *Methyl-i-propyl-ketoxim* $H_3C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$. Sdp. 60 bis 61°/14, Sdp. 151°/760 (Lit. 157 bis 158°); $n_{D,19} = 1{,}4431$ (Lit.?). $N_{1,2,3}$, $n = 45$.

$\Delta\nu$ = 191 (5 *sb*), 322 (2), 352 (5), 381 ($^1/_2$?), 485 (5), 544 ($^1/_2$?), 598 (4), 717 (2), 770 (6), 878 (5), 950 (6), 995 (3), 1072 (1), 1101 (6), 1153 (1), 1262 (1), 1298 (4), 1370 (1 *b*), 1452 (8 *b*), 1655 (8), 2872 (5), 2916 (10), 2964 (10).

10. *α-Mesityloxydoxim* $(H_3C)_2C{:}CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. Sdp. 70°/2 (Lit. 85°/10); Sdp. 184 bis 187°/760 (Lit. 180 bis 190° Zers.); $n_{D,21} = 1{,}4905$ (Lit. 1,4908). $N_{1,2}$, $n = 43$. Stoff vor der Aufnahme schwach bläulich, nachher etwas lichter.

$\Delta\nu$ = 320 (4 *b*), 380 (2 *b*), 445 (6), 486 (2), 535 (6), 587 (1), 607 (0), 680 (2), 816 (7 *sb*, doppelt?), 857 (1), 968 (6 *b*), 1020 (6), 1065 (6), 1185 (4), 1250 (2), 1293 (8), 1341 (2), 1380 (8), 1448 (7 *b*), 1490 (0?), 1610 (10 *b*), 1648 (12), 2915 (11 *b*), 2973 (3).

10 a. *Hydrochlorid* von (10). In die *gekühlte,* absolut ätherische Lösung des Oxims (10) wurde trockenes HCl-Gas eingeleitet. Das ausfallende Hydrochlorid mußte nach Trocknung über NaOH ohne weitere Reinigung zur Aufnahme verwendet werden, da laut Lit.-Angabe bei Umfällung das β-Derivat entsteht. Schmp.: Sintern ab etwa 60°, bei 75° zum Teil geschmolzen, dann (Umwandlung in β?) wieder fest (Lit.: Sintern unter 55°, teilweises Schmelzen bei etwa 62°, völlig bei 70°, Erstarrung bei 80°). F_2, $n = 20$.

$\Delta\nu$ = 510 (0?), 761 (0), 801 ($^1/_2$), 862 (3), 891 (0), 976 ($^1/_2$), 1012 (6 *b*), 1061 (5), 1096 (0), 1200 (6), 1295 (9), 1356 (5), 1389 (6), 1479 (2?), 1510 (2), 1625 (8 *b*), 1657 (10 *b*), 2913 (4 *b*), 2987 (0).

11. *β-Mesityloxydoxim.* Darstellung aus dem zugehörigen Hydrochlorid (11 a) durch Versetzen mit Na_2CO_3-Lösung; aus H_2O mit Aktivkohle

umkristallisiert. Schmp. 46° (Lit. 49°). Keine Aufnahme möglich, da bei Bestrahlung Verflüssigung und Umwandlung in die α-Form eintritt.

11 a. Das *Hydrochlorid* von (11) wurde durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in die *nichtgekühlte*, absolut ätherische Lösung des α-Oxims dargestellt. Das ausgeschiedene Hydrochlorid wurde abgesaugt und über H_2SO_4 und NaOH getrocknet. Schmp. 117° unter Zersetzung (Lit. 123°, Zers.). $F_{1,2}$, $n = 51$.

$\Delta\nu$ = (verdeckt bis 450), 485 (1), 604 (2), 757 (1), 792 (1), 807 (2), 865 (4), 902 (4), 986 (6), 1013 (6), 1044 (3), 1080 ($^1/_2$), 1095 (4), 1206 (4), 1308 (6), 1366 (5), 1391 (7), 1422 (4), 1471 (6), 1510 (7), 1601 (4?), 1630 (16), 1660 (16), 2751 (3), 2922 (10), 2991 (4), 3045 ($^1/_2$).

12. *Glyoxim* H · C(:N · OH) · C(:N · OH) · H. Darstellung aus Polyglyoxal *(Schuchardt)* und Hydroxylamin in wäßriger Lösung. Schmp. 173° u. Zers. (Lit. 178°). Einige Eigenschaften des Stoffes stimmen mit den Literaturangaben nicht überein. Z. B. Nadeln statt Tafeln, unlöslich in Äther statt löslich, Zersetzung beim Schmelzen. Auch das Spektrum ist trotz 82stündiger Exposition ganz unvollständig. F_1, $n = 7$.

$\Delta\nu$ = (verdeckt bis 650), 753 (0), 865 ($^1/_2$), 1008 (2), 1117 (0), 1294 (2), 1370 (0), 1631 (0).

13. *Methylglyoxim* H_3C · C(:N · OH) · C(:N · OH) · H. Darstellung aus Isonitrosoaceton *(Schuchardt)* und mehrmalige Umkristallisation aus H_2O mit Aktivkohle. Schmp. 156,5° (Lit. 153, 156, 157°). $F_{1,2}$, $n = 35$.

$\Delta\nu$ = 500 (3), 854 (3), 936 ($^1/_2$), 1002 (2), 1035 (6 *b*), 1186 (0?), 1212 (1?), 1267 (12), 1321 (5), 1376 (3), 1450 (2 *b*), 1516 (8), 1630 (4), 1691 ($^1/_2$), 2938 (4), 3021 (2).

14. *α-Phenylglyoxim* (syn.) H_5C_6 · C(:N · OH) · C(:N · OH) · H. Darstellung aus Na-Isonitrosoacetophenon. Schmp. 169°, nach Sintern ab 162° (Lit. 168°). $F_{1,2}$, $n = 35$.

$\Delta\nu$ = 624 (5), 668 (2), 708 (1), 769 (3), 804 (2), 864 (2), 996 (3), 1002 (6), 1036 (4), 1077 ($^1/_2$), 1108 (6), 1151 ($^1/_2$), 1187 (2), 1290 (6), 1336 (5), 1373 (0), 1412 (0), 1470 (3), 1506 (6 *b*), 1606 (12 *b*), 3070 (7).

15. *β-Phenylglyoxim* (anti). Aus dem α-Oxim wurde durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in die absolut ätherische Lösung das Hydrochlorid des β-Oxims erhalten, das an feuchter Luft von selbst HCl verliert und das Oxim gibt. Schmp. 177° (Lit. 180°). F_1, $n = 13$.

$\Delta\nu$ = (bis 600 verdeckt), 620 (3), 951 (2 *b*), 1006 (7), 1039 (2), 1109 (7), 1181 (0), 1287 (7), 1337 (6), 1524 (8), 1607 (14 *b*).

Über Ligninhydrierung mittels Cyclohexanols*,°.

Von

Th. Kleinert, Lenzing, Oberösterreich.

Aus der Zellwolle Lenzing AG., Lenzing, und der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 28. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Neben der Druckhydrierung[1,2] von Lignin mit elementarem Wasserstoff, worüber die grundlegenden Untersuchungen[3,4] schon längere Zeit zurückliegen, sind auch Arbeiten bekannt geworden, bei welchen die Hydrierung von Ligninsubstanzen mit wasserstoffabspaltenden Stoffen versucht worden ist. Als solche Hydriermittel wurden beispielsweise wasserfreie alkoholische Natronlauge[5], alkoholisch-wäßrige Natronlauge[6], wäßriger Äthylalkohol in Gegenwart von Kalziumhydroxyd[7], Natriumformiat, bzw. Natronlaugen in Anwesenheit von komprimiertem Kohlenoxyd[6] oder Wassergas[8], Tetralin[9] und andere unter den verschiedensten Bedingungen untersucht.

Bei der Totalhydrierung von Ligninsubstanzen wurden in den Spalt- und Hydrierprodukten hauptsächlich Gemische cyclischer Alkohole[1] und Derivate[3,4,6,10] von solchen gefunden.

---

* Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* zum 70. Geburtstag gewidmet.

° Die Untersuchungen wurden bereits in den Jahren 1940 und 1941 durchgeführt.

[1] *K. Freudenberg, W. Lautsch, G. Piazolo* und *A. Scheffer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 171 (1941).

[2] *W. Lautsch*, Cellulosechemie **19**, 74 (1941).

[3] *E. E. Harris, J. D'Janni* und *H. Adkins*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1467 (1938).

[4] *E. E. Harris* und *H. Adkins*, Paper Trade J. **107**, 38 (1938).

[5] D. R. P. 546941.

[6] *W. Lautsch* und *G. Piazolo*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 487 (1943).

[7] *H. Suida* und *V. Prey*, D. R. P. 709943 (1941).

[8] *W. Lautsch*, Brennstoff-Chem. B.-C. **22**, 269 (1941).

[9] *E. H. Boomer, G. H. Argue* und *J. Edwards*, Canad. J. Res., Sect. B **13**, 337 (1935); Ref. Chem. Zbl. **1936 I**, 3946.

[10] *E. C. Sherrard* und *E. E. Harris*, U. S. A. P. 2146655.

Derartige Stoffe können, wie in eigenen Untersuchungen gefunden wurde, bei der thermischen Einwirkung auf Ligninsubstanzen bei geeigneten Versuchsbedingungen mit diesen selbst in Wechselwirkung treten und dabei als wasserstoffabspaltende Hydriermittel wirksam werden.

Die dabei sich abspielenden Vorgänge sind für die Ligninhydrierung von wesentlicher Bedeutung und es wurden zur Aufklärung derselben Modellversuche durchgeführt, bei welchen isolierte Lignine mit Cyclohexanol im Autoklaven auf höhere Temperaturen erhitzt und die entstehenden Reaktionsprodukte untersucht wurden. Als Ligninmaterialien wurden einerseits Organosolv-Lignine, die nach der Arbeitsweise von *Kleinert* und *Tayenthal*[11] hergestellt waren, anderseits aus Fichtensulfitablaugen mit Ätzkalk unter Druck bei 150° C nach dem altbekannten Verfahren von *Drewsen*[12] gefällte und durch Säurebehandlung entaschte Ligninsubstanzen verwendet. Beide Typen von Ligninmaterialien waren in Cyclohexanol vollständig löslich.

Die Versuche wurden in einem rotierenden Stahlautoklaven von 1 Liter Inhalt bei einer Temp. von 300° C durchgeführt. Mit zunehmender Versuchsdauer zeigten sich steigende, erhebliche Drücke, die aber beim Abkühlen auf sehr geringe Restdrücke zurückgingen. Permanente Gase konnten sich in größeren Mengen daher nicht gebildet haben. Das Restgas enthielt etwas Äthylen und war im übrigen praktisch frei von elementarem Wasserstoff.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ergab neben den Spalt- und Hydrierprodukten der Ligninsubstanzen erhebliche Mengen von Wasser und Benzol, die bei der Reaktion entstanden waren und den starken Druckanstieg bewirkt haben mußten. Die gefundenen Wassermengen waren stets erheblich größer als die aus einer Abspaltung aus den verbrauchten Cyclohexanolmengen errechneten, bzw. dem gebildeten Benzol entsprechenden. Die Überschußmenge mußte bei der Hydrierung der Ligninsubstanzen durch den bei der Aufspaltung des Cyclohexanols zu Benzol freiwerdenden Wasserstoff gebildet worden sein. Sie kann als ein Maß für den Fortgang der Hydrierungsreaktionen angesehen werden.

Für die Wirkungsweise des Cyclohexanols als Hydriermittel ist die Frage von Interesse, auf welche Weise die Wasserstoffübertragung und die Benzolbildung erfolgen. Bekanntlich zersetzt sich Cyclohexanol beim Arbeiten in eisernen Gefäßen bei 440° C unter Druck in Cyclohexanon[13] und Wasserstoff, bzw. beim Eintropfen in ein auf 600° C erhitztes Eisenrohr in Cyclohexen[14] und Wasser. Bei Vergleichsversuchen, bei welchen

---

[11] *Th. Kleinert* und *K. v. Tayenthal*, Z. angew. Chem. **44**, 788 (1931). — D. R. P. 532741.

[12] *V. B. Drewsen*, D. R. P. 67889 (1891).

[13] *W. Ipatjew*, Chem. Zbl. **1906 II**, 87.

[14] D. R. P. 241895; Chem. Zbl. **1912 I**, 175.

Cyclohexanol im Versuchsautoklaven für sich allein unter Einhaltung gleicher Bedingungen wie bei den Hydrierversuchen erhitzt wurde, zeigte sich weder eine merkbare Wasserabspaltung noch eine Wasserstoffentwicklung oder Benzolbildung. In weiteren Versuchen wurde jedoch gefunden, daß bei Gegenwart von Ligninsubstanzen das Cyclohexanol bereits in Temperaturbereichen von wenig über 200° C, wenn auch verhältnismäßig langsam, einen Zerfall in Benzol und Wasser erleidet. Es geht daraus deutlich hervor, daß bei der Ligninhydrierung mittels Cyclohexanols eine Wechselwirkung vor sich geht, indem das Lignin die Rolle des Wasserstoffakzeptors spielt und eine direkte Dehydrierung des Cyclohexanols bewirkt. Ob dabei intermediär durch Wasserabspaltung zuerst Cyclohexen gebildet wird und dieses direkt anschließend dehydriert wird, kann zunächst nicht entschieden werden. In den Reaktionsgemischen wurde Cyclohexen in erkennbaren Mengen nicht festgestellt. Für die direkte Dehydrierung spricht, daß Hexahydrobenzol, Tetrahydronaphthalin und andere sauerstofffreie Hydroaromaten beim Erhitzen mit Ligninsubstanzen ebenfalls eine Hydrierwirkung ausüben. Die Wasserstoffübertragung erfolgt jedoch langsamer als bei Anwendung von Cyclohexanol und erfordert auch höhere Temperaturen. Auch ergibt sich der Nachteil, daß Ligninsubstanzen in sauerstofffreien Hydroaromaten nur verhältnismäßig wenig, bzw. nur unter Zusatz von Ligninlösungsmitteln löslich sind. Für eine direkte Wasserstoffübertragung bei den Hydrierungsreaktionen kann auch der Befund angesehen werden, daß diese durch H-Ionen beschleunigt werden können. Insbesondere zeigen kleine Zusätze von Halogenwasserstoffsäuren zu den Hydriergemischen einen deutlich beschleunigenden Einfluß auf den Ablauf der Hydrierungsreaktionen.

Der Umstand, daß unter den angewandten Versuchsbedingungen aus Cyclohexanol für sich allein praktisch weder Wasser noch Wasserstoff abgespalten werden, eröffnet eine einfache Möglichkeit, den Fortgang der Hydrierreaktionen in Form von Stoffbilanzen zu verfolgen (Versuchsbeispiel im exper. Teil).

Die Hydrierprodukte aus verschiedenen Versuchsreihen wurden durch Destillation bei Atmosphärendruck, bzw. im Vak. aufgearbeitet. Sie zeigten sich bis zu 90% destillierbar. Die dunkel gefärbten Destillationsrückstände stellen feste, sprödharte Massen mit hohem Glanz an den Bruchflächen dar. Die niederen Fraktionen der Vakuumdestillation der Hydrierprodukte bilden dünnflüssige, farblose, zum Teil gelb gefärbte Flüssigkeiten, und zwar Gemische aromatischer und hydroaromatischer Körper. Die mittleren und höheren Fraktionen sind im frischen Zustand dickflüssig und intensiv gelb gefärbt. Sie sind fast völlig laugelöslich und enthalten hauptsächlich Derivate mehrwertiger Phenole, und zwar zum Teil in methyliertem Zustand.

Diese Fraktionen erstarren bei Zimmertemp. nach einiger Zeit zu glasartigen Massen und verfärben sich an der Luft von Gelb über Rosa bis Dunkelkirschrot. Über eine weitere Aufteilung der Fraktionen sowie über die Identifizierung einzelner Bestandteile wird in einer weiteren Mitteilung berichtet werden. Bemerkenswert scheint, daß in den Hydrierprodukten neben aromatischen auch hydroaromatische Umwandlungsprodukte des Lignins gefunden wurden. Es zeigt dies, daß Cyclohexanol unter den Versuchsbedingungen ein kräftiges Hydriermittel darstellt. Eine ähnliche Wirkung haben die bei der Druckhydrierung des Lignins mittels elementaren Wasserstoffes entstehenden hydroaromatischen Lignin-Umwandlungsprodukte. Diese spielen als Wasserstoffüberträger bei den Hydriervorgängen eine wesentliche Rolle. Dies konnte in halbtechnischen Versuchsreihen bestätigt werden, bei welchen die Druckhydrierung von Lignin mittels elementaren Wasserstoffes in Anwesenheit von hydroaromatischen Fraktionen aus vorhergehenden Versuchschargen der Ligninhydrierung vorgenommen wurde. Bei diesen Versuchen war der Anteil an niedermolekularen aromatischen Umwandlungsprodukten des Lignins gegenüber der Hydrierung mit elementarem Wasserstoff allein wesentlich erhöht. Bei den Hydriervorgängen in Anwesenheit von Hydroaromaten kommt es anscheinend zu einer Verteilung des Wasserstoffes in der Art von reversiblen Gleichgewichten unter Ausbildung der unter den Einwirkungsbedingungen stabilsten Produkte. Durch geeignete Wahl des Verhältnisses der Ausgangsmengen von Ligninsubstanzen und der Zusätze von hydroaromatischen Körpern ergeben sich technische Wege, um die Ausbeuten an wertvollen aromatischen Körpern in den Hydrierprodukten sowie auch den Sauerstoffgehalt derselben zu beeinflussen. Dies kann insbesondere für die Gewinnung von Phenolen aus Ligninsubstanzen wirtschaftlich bedeutungsvoll sein.

Experimenteller Teil.

(Versuchsbeispiel.)

30,0 g Fichtenlignin, aus Fichtensulfitablauge nach der oben angegebenen Arbeitsweise von *Drewsen* hergestellt, wurden mit 304,8 g reinem Cyclohexanol in einem Drehautoklaven aus Stahl von 1 l Inhalt 3 Stdn. auf 300° C erhitzt. Das Lignin hatte einen Trockensubstanzgehalt von 94,08% und einen Aschengehalt von 4,37%. Die Elementaranalyse ergab, bezogen auf absolut trockenes und aschefreies Material: C 65,8%, H 5,8%, CH_3O 15,6%. Der Druck im Autoklaven stieg bei 300° C von anfangs 35,7 Atm. auf schließlich 70,5 Atm. Nach dem Abkühlen des Autoklaven zeigte sich praktisch kein Restdruck. Das Gas im Autoklaven enthielt geringe Mengen Äthylen. Gegenüber einer Gesamteinwaage von 334,8 g ergab die Aufarbeitung des Autoklaveninhaltes:

0,7 g	Methanol
16,0 „	Wasser
40,4 „	Benzol
252,3 „	Cyclohexanol
23,2 „	Hydrier- und Spaltprodukte des Lignins
1,3 „	Aschenbestandteile
0,9 „	Verlust
334,8 g	

Der gefundenen Benzolmenge von 40,4 g entsprechen 51,8 g umgesetztes Cyclohexanol bzw. 9,32 g abgespaltenes Wasser und 2,09 g Hydrierwasserstoff. Das aus dem Lignin abgespaltene Wasser berechnet sich wie folgt:

Gefundenes Gesamtwasser	16,0 g
Wasser, das bei der Bildung der gefundenen Benzolmenge aus der entsprechenden Menge Cyclohexanol entstanden ist	9,3 g
Ausgangsfeuchtigkeit des Lignins	1,8 „
Aus dem Lignin abgespaltenes Wasser (Differenz)	4,9 g

Unter der Voraussetzung, daß der gesamte Hydrierwasserstoff auf das Lignin übertragen worden ist, errechnet sich folgende Kohlenstoff- und Wasserstoffbilanz bei den Hydriervorgängen:

	C	H	O
Ausgangslignin (26,90 g aschefreie Substanz)	17,70 g	1,56 g	7,64 g
Abspaltung von 0,70 g Methanol	— 0,26 „	— 0,09 „	— 0,35 „
Hydrierwasserstoff aus 51,80 g Cyclohexanol		+ 2,09 „	
Bei der Hydrierung aus dem Lignin abgespaltenes Wasser (4,90 g)		— 0,55 „	— 4,33 „
Berechnet	17,44 g	3,01 g	2,96 g
Gefunden: 23,2 g Hydrierprodukt aschefrei; C 69,9, H 9,2	16,2 „	2,1 „	

Das Hydrierprodukt, das im unfraktionierten Zustand die obigen Durchschnittswerte bei der Elementaranalyse ergeben hat, enthält etwa 0,52% aktiven Wasserstoff. Der Sauerstoff ist in Form von Hydroxylgruppen und als Ätherauerstoff vorhanden.

Zusammenfassung.

Beim Erhitzen von in Cyclohexanol gelösten Ligninsubstanzen auf Temperaturen von etwa 300° C erfolgt eine direkte Wasserstoffübertragung vom Cyclohexanol auf die Spaltstücke des Lignins, wobei gleichzeitig Wasser aus diesen abgespalten wird und das umgesetzte Cyclohexanol unter Wasser- und Benzolbildung aufgespalten wird, ohne daß dabei wesentliche Mengen von elementarem Wasserstoff frei werden. Die Wasserstoffübertragung ist die Folge einer Dehydrierung des Cyclohexanols durch das Lignin, welches dabei als Akzeptor für den Wasserstoff wirkt. Die Ligninhydrierung ist eine Zeitreaktion und H-Ionenabhängig. Die bei der Totalhydrierung des Lignins mit Wasserstoff unter Druck entstehenden hydroaromatischen Umwandlungsprodukte vom Typ

cyclischer Alkohole wirken in ähnlicher Weise wie Cyclohexanol als Hydriermittel. Bei Anwesenheit von elementarem Hydrierwasserstoff wirkt dieser ihrer Dehydrierung zu Aromaten entgegen. Es kommt zur Ausbildung von einer Art von Gleichgewichten zwischen aromatischen und hydroaromatischen Ligninumwandlungsprodukten, die durch das Mengenverhältnis von Ausgangslignin und Hydrierwasserstoff in technisch auswertbarer Weise beeinflußt werden können.

Dichtemessungen an geschmolzenem Germanium und Tellur*.

Von

W. Klemm, unter Mitarbeit von **H. Spitzer**[1], **W. Lingenberg**[2] und **H.-J. Junker**.

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Münster.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

In einer Übersicht über „Probleme aus der Physik und der Chemie der Halbmetalle und der Metametalle“[3] hat *Klemm* den Übergang von Nichtmetallen zu den Metallen erörtert. Er unterscheidet dabei als Zwischenstufen die „Halbmetalle“ und „Metametalle“. Die Halbmetalle besitzen im Gitterbau die Eigentümlichkeiten der Nichtmetalle, das heißt eine niedrige Koordinationszahl ($\leqslant 4$), aber sie haben eine gegenüber den Nichtmetallen stark erhöhte Leitfähigkeit. Die Metametalle stehen strukturell den Metallen nahe, das heißt sie haben eine große Anzahl von Gitternachbarn (8 bis 12), aber die Strukturen sind gegenüber den hochsymmetrischen Strukturen der echten Metalle etwas verzerrt, statt etwa 12 nächsten Nachbarn im gleichen Abstande finden sich $6 + 6$ bei den hexagonalen, $8 + 4$ bei den tetragonalen Strukturen in etwas verschiedenen Abständen. Die Verteilung der vier Typen: echte Metalle, Metametalle, Halbmetalle und Nichtmetalle zeigt Tabelle 1 für einen Ausschnitt des Periodensystems.

Von den Elementen Ga und Bi, die auf der rechten Seite der Grenzlinie zwischen metallischen und nichtmetallischen Strukturen stehen, ist schon sehr lange bekannt, daß sie beim Schmelzen ihr Volumen ver-

* Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1] Teil der Diplomarbeit, Kiel 1951.

[2] Staatsexamenarbeit, Kiel 1950.

[3] *W. Klemm*, Angew. Chem. 62, 133 (1950).

kleinern. Eine Deutung hierfür wurde von *Klemm* gegeben. Die nichtmetallische Struktur ist bedingt durch gerichtete Atombindungen, die eine niedrige Koordinationszahl mit einer weiträumigen Struktur be-

Tabelle 1. Verteilung von echten, Meta-, Halb- und Nichtmetallen in einem Ausschnitt des Periodensystems.

Li 8: 3,03	Be 6: 2,24 6: 2,28	B —	$C_{Diamant}$ 4: 1,54 12: 2,52 $C_{Graphit}$ 3: 1,43 6: 2,46	N —	O —	F —
Na 8: 3,72	Mg 12: 3,57	Al 12: 2,86	Si 4: 2,35 12: 3,83	$P_{weiß}$ — $P_{schwarz}$ 2: 2,17 1: 2,20 1: 3,87	S 2: 2,32 2: 3,46	Cl 1: 1,82 1: 2,52
Cu 12: 2,25	Zn 6: 2,65 6: 2,94	Ga 1: 2,44 2: 2,71 2: 2,74 2: 2,80	Ge 4: 2,43 12: 3,97	As 3: 2,51 3: 3,15	Se 2: 2,32 4: 3,46	Br 1: 2,72 2: 3,30
Ag 12: 2,88	Cd 6: 2,97 6: 3,30	In 4: 3,24 8: 3,37	Sn_{grau} 4: 2,80 12: 4,50 $Sn_{weiß}$ 4: 3,02 2: 3,15 4: 3,76	Sb 3: 2,87 3: 3,37	Te 2: 2,86 4: 3,24	J 1: 2,70 2: 3,54
Au 12: 2,88	Hg 6: 3,00 6: 3,47	α-Tl 6: 3,39 6: 3,45 β-Tl 8: 3,52	Pb 12: 3,49	Bi 3: 3,10 3: 3,47	Po 1: 2,81 1: 3,03 2: 3,24 1: 3,25 1: 3,35	

Die Zahlen unter den Elementsymbolen geben Zahl und Abstand der nächsten Nachbarn im Gitter in Å an.

Echte Metalle: Li, Na, Cu, Ag, Au, Mg, Al.
Metametalle: Be, Zn, Cd, Hg, In, Tl, $Sn_{weiß}$, Pb.
Halbmetalle: B (?), $C_{Graphit}$, Si, Ga, Ge, Sn_{grau}, $P_{schwarz}$, As, Sb, Bi, Te, Po.
Nichtmetalle: N, $P_{weiß}$, O, S, Se, Halogene.

dingen; infolge der Wärmebewegungen bricht diese offene Struktur beim Schmelzpunkt zusammen und geht in eine enger gepackte über, die den Strukturen der Metalle nahesteht. Für die Schmelzen wäre also die dick gezeichnete Grenzlinie nach rechts zu verschieben. Damit hängt unter anderem zusammen, daß die elektrische Leitfähigkeit von Ga, Bi (und Sb) in der Schmelze größer ist als im festen Zustand. Ein Beweis für diese Auffassung, die unabhängig auch von *O. Kubaschewski* und *G. Knappwort*[4] ausgesprochen worden ist, findet sich in den Messungen von *Hendus*[5]. Demnach hat Ga im festen Zustand 1 Nachbarn im Abstand 2,43 Å, 6 weitere in 2,71 bis 2,79 Å Entfernung, in der Schmelze hat jedes Atom 11 Nachbarn im Abstand 2,77 Å. Beim Bi treten statt 3 Nachbarn im Abstand 3,09 Å und 3 im Abstand 3,46 Å im festen Zustand 7 bis 8 Nachbarn im Abstand 3,32 Å in der Schmelze auf. In beiden Fällen tritt also beim Schmelzen eine erhebliche Erhöhung der Koordinationszahl ein.

Es fragte sich, ob diese Erscheinung auf Ga und Bi beschränkt ist oder ob sie sich bei allen Elementen rechts von der Grenzlinie findet. Das letztere wurde schon seinerzeit als wahrscheinlich bezeichnet, es konnte inzwischen bewiesen werden. *v. Wartenberg*[6] fand, daß *Silicium* in der Schmelze um $10 \pm 1\%$ dichter gepackt ist als im festen Zustand[7]. Über das Verhalten von Germanium berichtet die vorliegende Mitteilung. Die Volumenabnahme beim Schmelzen beträgt $5{,}5 \pm 0{,}5\%$.

Damit ist für alle Elemente, die rechts der Grenzlinie stehen, dieses eigenartige Verhalten nachgewiesen. Die Verhältnisse entsprechen vollkommen dem Übergang Eis—Wasser und der Volumenabnahme weiträumiger Legierungen, wie Mg_2Sn und Mg_2Pb beim Schmelzen, die *Sauerwald*[8] untersucht hat.

Schließlich gehört hierhin auch das *Zinn*, das als graues Zinn 4 Nachbarn im Abstand 2,80, 12 weitere im Abstand 4,50 Å, als weißes Zinn dagegen 4 im Abstand 3,02, 2 weitere im Abstand 3,15 und 4 im Abstand 3,76 Å hat. Hier findet also eine wesentliche Erhöhung der Zahl der nächsten Nachbarn beim Modifikationswechsel statt; graues Zinn gehört zu den Halbmetallen, weißes zu den Metametallen.

[4] Vgl. dazu: Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939 bis 1946; Fiat Review, Bd. 23; Anorganische Chemie, Bd. I, S. 73.

[5] *H. Hendus*, Z. Naturforsch. **2 a**, 505 (1947).

[6] *H. v. Wartenberg*, Naturwiss. **36**, 373 (1949).

[7] *v. Wartenberg* bestimmte diese Änderung nach einer sehr originellen Methode: Er bestimmte das Gewicht des Auswuchses, der sich beim Erstarren bildet. Nach unseren Erfahrungen beim Ge glauben wir allerdings nicht, daß diese Meßmethode sehr genau ist; vermutlich stellt der Befund von *v. Wartenberg* einen Minimalwert dar.

[8] *F. Sauerwald*, Metallforschg. **2**, 188 (1947).

Das Verhalten weiterer Elemente, die nahe der Grenze stehen, wird zur Zeit von uns untersucht. Ein Ergebnis liegt bereits beim geschmolzenen *Tellur* vor. Für dieses hatten *Toepler*[9] und *Simek* und *Stehlik*[10] bereits über eigenartige Verhältnisse berichtet, die jedoch noch nicht endgültig geklärt waren. Der 2. Teil der vorliegenden Untersuchung zeigt, daß hier die Volumenänderung beim Schmelzen zwar noch schwach positiv ist, daß es aber in der Schmelze, ähnlich wie Wasser, ein Volumenminimum besitzt. Es findet somit beim Te mit steigender Temperatur in der Schmelze ein Übergang von einer weiträumigen in eine dichter gepackte Form, das heißt offensichtlich ebenfalls von einer nichtmetallischen in eine mehr metallische Form, statt. Auch beim Te leitet die Schmelze besser als der Kristall; so ist der spez. Widerstand $\varrho \cdot 10^3$ bei 438,0° 0,648, bei 404,7° 11,69[11]. Die Verhältnisse bezüglich der Leitfähigkeit sind aber hier weniger beweisend, da man vom metallischen Verhalten schon weiter entfernt ist als bei Ga und Bi.

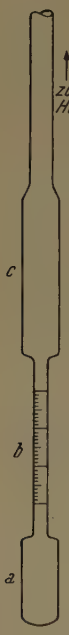


Abb. 1.

1. Messungen an Germanium *(H. Spitzer)*.

Über Beobachtungen, da dafür sprechen, daß sich Ge beim Erstarren ausdehnt, ist schon früher[1] berichtet worden; eine zahlenmäßige Bestimmung des Effekts stand jedoch noch aus. Wir haben daher sowohl die Dichte der Schmelze zwischen 960 und 1100°, als auch die Volumenänderung beim Schmelzen gemessen.

a) *Ausgangsmaterial.* Das Ge war aus einem besonders reinen Oxyd der Fa. *Franke*, Frankfurt a. M., durch Reduktion im H_2-Strom und mehrmaliges Umschmelzen unter H_2 hergestellt. Die salzsaure Lösung des GeO_2 bildete ein reinweißes Sulfid, das Material war also arsenfrei. Spektroskopisch[12] wurde nach Beendigung der Messungen ein hoher Reinheitsgrad festgestellt; an Verunreinigungen ließ sich nur Pb (< 0,001%) nachweisen.

b) *Dichtemessungen.* Nach einigen weniger erfolgreichen Vorversuchen bewährte sich die nachstehende Anordnung (vgl. Abb. 1): An das Pyknometer (*a*) aus Quarz, dessen Kugel bei verschiedenen Versuchen einen Inhalt zwischen 0,6 und 1 ccm hatte, war ein graduiertes Meßröhrchen von 2 bis 3 mm Durchmesser (*b*) angeschmolzen, das oben wiederum ein weiteres Rohrstück (*c*) enthielt. Dieses letztere war über ein langes Quarzrohr mit einem

[9] *M. Toepler*, Wiedemanns Ann. **53**, 343 (1894).
[10] *A. Simek* und *B. Stehlik*, Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **26**, 304 (1940).
[11] Vgl. *Gmelins* Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd. Tellur, S. 212.
[12] Wir verdanken diese Angabe Herrn Dr. *H. Hessling*, Phys.-chem. Institut der Universität Münster.

Schliff mit einer Glasapparatur verbunden, die gestattete, wechselweise hoch zu evakuieren bzw. 1 Atm. hochgereinigten Stickstoff einzudrücken. Das Ge, dessen Menge vorher so bemessen wurde, daß der Meniskus der Schmelze etwa in der Mitte des graduierten Teiles zu erwarten war, wurde in Stücken in c gebracht; dann wurde mit der Glasapparatur verbunden, hoch evakuiert und von unten ein elektrisch beheizter Röhrenofen übergeschoben. Das schmelzende Ge blieb zunächst im unteren Teil von a; die sehr geringen Oxydmengen reagierten mit der Quarzwand und blieben dort haften; spurenweise schwarze Anflüge dürften auf GeO zurückzuführen sein, eine geringe Menge Ge verdampfte und kondensierte sich oberhalb c. Durch Eindrücken von N_2 wurde das Ge in das Pyknometer gedrückt, erneut evakuiert, durch vorsichtiges Klopfen die Bläschen entfernt, erneut N_2 aufgedrückt, wieder evakuiert usw., bis kein Unterschied in der Meniskusstellung zwischen Hochvakuum und 1 Atm. N_2 mehr zu beobachten war. Die Temperatur wurde beim Hereindrücken auf zirka 1100°, bei der Prüfung auf Blasenfreiheit auf zirka 1000° gehalten; sonst traten Störungen auf.

Tabelle 2. Dichte von geschmolzenem Germanium.

Nr.	Substanzmenge g korr. für Sublimate	t^0	V_t	Dichte
1	8,366	960	1,502	5,570
2	5,545	960	0,995	5,574
3	13,596	960	2,441	5,570
		980	2,443	5,565
		1000	2,447	5,557
		1050	2,458	5,532
		1100	2,470	5,505

Bemerkt darf werden, daß bei einem Versuch, das Ge in einem evakuierten, abgeschmolzenen Röhrchen ohne zeitweises Eindrücken von N_2 zu schmelzen und herüberzuschütteln, ein größeres Volumen erhalten wurde; offensichtlich enthielt die Schmelze dabei noch Blasen.

Für die Volumenmessungen war die Lötstelle des Thermoelementes bei a mit Pt-Draht angebunden. Das Präparat wurde 10 bis 30 Min. auf eine konstante Temperatur gebracht, der Ofen schnell nach unten gezogen und sofort die Meniskusstellung abgelesen, was nur etwa 3 Sek. erforderte. Dann wurde der Ofen schnell wieder übergeschoben. Bei den Proben 1 und 2 wurde nur die Dichte bei 960°, das heißt dicht oberhalb des Schmelzpunktes ermittelt. Hier konnte jeweils nur eine Beobachtung durchgeführt werden, da trotz des schnellen Abziehens ein Teil der Substanz in der Kapillare erstarrte, ehe der Ofen übergeschoben wurde und genügend heizte. Bei der Probe 3 wurde auch die thermische Ausdehnung annähernd bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden 3 Meßreihen bei steigender und fallender Temperatur durchgeführt, die sich als ausgezeichnet reproduzierbar erwiesen.

Der Meniskus war unterhalb 1000° C konvex (wie Hg), über 1000° eben bzw. leicht konkav. Die Form des Meniskus wurde nach Möglichkeit bei der Volumenauswertung berücksichtigt.

Da nach Beendigung der Messung das Gefäß stets beim Abkühlen platzte, und Ge verlorenging, mußte die Mengenbestimmung aus der Einwaage unter Berücksichtigung der in c, wie beschrieben, zurückgebliebenen Anteile erfolgen. Deren Menge war jedoch sehr gering ($< 0{,}1\%$), so daß es nicht entscheidend war, ob es sich dabei um Ge selbst oder Oxyde handelte.

Das Ergebnis der Messungen gibt Tabelle 2.

Die Dichtemessungen bei 960° stimmen untereinander ausgezeichnet überein; es ergibt sich ein Mittelwert der Dichte von 5,571, das heißt ein Atomvolumen von $13{,}03_2$ ccm. Die thermische Ausdehnung zeigt Abb. 2. Zwischen 980 und 1100° verläuft sie nahezu linear zur Temperatur. Der Ausdehnungskoeffizient liegt sehr nahe bei $1 \cdot 10^{-4}$ bzw. $100 \cdot 10^{-6}$.

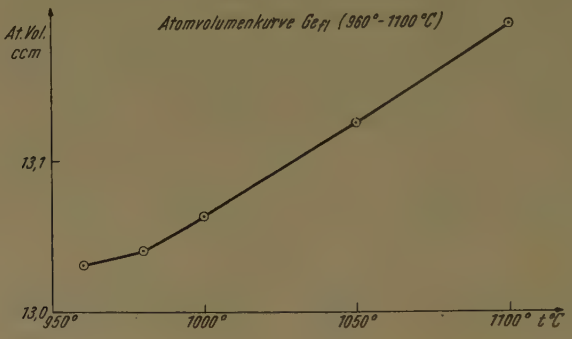


Abb. 2.

Er entspricht also etwa dem von geschmolzenem Ga, Sn und Pb und liegt etwa 5mal so hoch wie der von *festem* Ge[13]. Wenn auch über den Ausdehnungskoeffizienten geschmolzener Elemente nur wenige und zum Teil stark differierende Werte vorliegen, so ist doch der Unterschied α_{fest} und $\alpha_{\text{geschm.}}$ für Ge auffällig groß, was wiederum für einen wesentlichen Unterschied im Aufbau in den beiden Aggregatzuständen spricht.

Abb. 3.

Die Volumen—Temperatur-Kurve (Abb. 2) ist, auch wenn man den Wert bei 960° als weniger sicher[14] ansieht, etwas gekrümmt; die Abweichungen von der Linearität sind aber nur unwesentlich größer als die Unsicherheiten der Beobachtung.

c) *Die Volumenänderung beim Schmelzen.* Von *Nitka*[13] ist die Änderung der Gitterkonstanten von festem Ge mit der Temperatur bis 840° gemessen worden. Demnach extrapoliert man für 950° eine Gitterkonstante von 5,686 Å; dies entspricht einem Atomvolumen von 13,92 ccm. Da das Volumen der Schmelze bei 950° 13,03 ccm betragen würde, kontrahiert sich somit das Ge um 0,89 ccm bzw. 6,4% (bezogen auf den kristallisierten Zustand).

Um die Volumenänderung beim Schmelzen noch sicherer ermitteln zu können, haben wir sie zunächst nach der Methode von *v. Wartenberg*[7] durch Bestimmung der beim Erstarren herausgedrückten Substanzmenge bestimmt. Wie zu erwarten, hingen die Werte stark

[13] Vgl. *H. Nitka*, Physik. Z. **38**, 896 (1937).

[14] Er könnte dadurch gefälscht sein, daß kleine Anteile schon fest sind.

von den Abkühlungsbedingungen ab. Die höchsten Werte erhielt man bei schroffem Abkühlen. Die unseres Erachtens zuverlässigste Bestimmung ergab 4,9%.

Schließlich haben wir *pyknometrisch* mit geschmolzenem NaCl als Sperrflüssigkeit die Volumenänderung gemessen. Wir benutzten dazu ein Pyknometer gemäß Abb. 3. In dieses wurde Ge in Stücken und aus der Schmelze erstarrtes NaCl in geeigneten Mengen eingetragen, hoch evakuiert, bei zirka 700° ausgeheizt und im Vakuum abgeschmolzen. Dann wurde der Meniskusstand zwischen 900 und 980° bei steigender und fallender Temperatur beobachtet.

Die größte Schwierigkeit war dabei die, eine Form des Gefäßes zu finden, daß beim Erstarren des Germaniums keine Sprengung der Wand

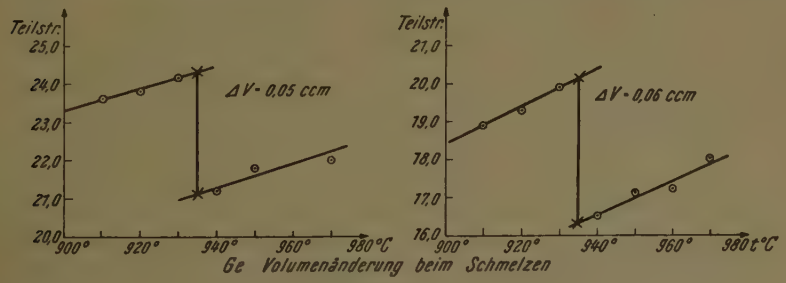


Abb. 4.

eintrat. Dies glückte schließlich bei einer stumpfkegeligen Form, wie es die Abb. 3 andeutet. Die zweite Schwierigkeit lag darin, daß aus nicht ganz klaren Gründen sehr oft Bläschen entstanden. Infolgedessen mußte der größte Teil der Messungen verworfen werden. Zwei einwandfrei verlaufene Versuche zeigt Abb. 4. Diese Versuche ergaben für die Volumenänderung, bezogen auf den Kristall, 5,4 bzw. 5,3%, insgesamt schwankten die Δv-Werte bei diesen Bestimmungen zwischen 4,3 und 6,1%.

Obwohl somit die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Zahlenwerte etwas differieren, ergibt sich aus den einzelnen Beobachtungen ein zuverlässiger Mittelwert von $5{,}5 \pm 0{,}5\%$ für die Volumenabnahme beim Schmelzen.

2. Die Dichte von geschmolzenem Tellur (*W. Lingenberg* und *H.-J. Junker*).

Für die Messungen war es entscheidend, daß ein sehr reines Te zur Verfügung stand. Insbesondere störten sehr geringe Oxydmengen, da sie den Meniskus verschmutzten. Zur Reinigung des Te ging man, fußend auf den Erfahrungen von *K. Geiersberger* im Kieler Institut, folgendermaßen vor:

Aus dem Handelsprodukt wurde zunächst das Se in konz. salzsaurer Lösung mit SO_2 ausgefällt, nach dem Verdünnen das Te mit Hydraziniumchlorid. Aus diesem nahezu Se-freien Te wurde das basische Tellurnitrat dargestellt, das mehrfach umkristallisiert wurde[15]. Das so gereinigte Te-Nitrat wurde durch Erhitzen auf 400° in das Oxyd überführt, dieses in HCl gelöst und erneut mit Hydrazin reduziert. Dann wurde über P_2O_5 getrocknet und im H_2-Strom geschmolzen. Da man dabei kein oxydfreies Material erhielt, wurde noch eine fraktionierte Destillation im Hochvakuum in einem Supremaxrohr, das durch Verengungen in mehrere Abteilungen unterteilt war, angeschlossen; dabei soll die Temperatur 460° nicht übersteigen, da sonst Oxyd mit übergeht. Es blieb in der 1. Kammer etwas Oxyd zurück, ein geringer Vorlauf wurde verworfen. Nach der Destillation durch 6 Kammern wurde das Rohr mit dem Te aufgeschnitten. Das in prachtvollen, langen Nadeln in radialer Richtung aufgewachsene Te löste sich gut von der Rohrwand.

Abb. 5.

Zur Messung diente ein Quarzpyknometer gemäß Abb. 5, die Kugel faßte etwas über 2 ccm. Das Röhrchen hatte eine eingeritzte Skala. Der Inhalt bei verschiedenen Skalenmarken war durch Auswägen mit H_2O und Hg bestimmt. Das Te wurde in Stücken in *A* gebracht, die ganze, schon vorher gut getrocknete Apparatur nach Anschluß des Hochvakuums gut ausgeheizt, bei *a* abgeschmolzen und ein Quarzstab angeschmolzen. Dann stellte man das Dilatometer auf den Kopf und schmolz das Te. Beim Umkehren des Ofens fließt es dann in das eigentliche Pyknometer, wobei etwa noch vorhandene Verunreinigungen durch eine Kapillare bei *b* zurückgehalten wurden. Bei einer zweiten Versuchsreihe drückte man das Te mit Stickstoff ein, wie es sich beim Ge bewährt hatte (vgl. S. 633).

Die Volumenmessungen erfolgten dann, wie es beim Ge beschrieben ist, wobei bei der zweiten Reihe noch größere Sorgfalt auf Einhaltung eines konstanten Temperaturbereiches im Ofen und auf sehr rasche Ablesung gelegt wurde. Die Werte der zweiten Reihe verdienen daher etwas mehr Vertrauen als die der ersten.

Eigene Auswahl aus den Messungsergebnissen zeigt Abb. 6. Es ergibt sich, daß bei höheren Temperaturen die beiden Meßreihen ausgezeichnet übereinstimmen. Bei Temperaturen $< 400°$, das heißt im unterkühlten Gebiet, liegen die wenigen Punkte, die bei der ersten Reihe aufgenommen waren, in der Mehrzahl deutlich tiefer, sie streuen außerdem erheblich. Offensichtlich ist hier infolge des weniger raschen Arbeitens zum Teil Kristallisation erfolgt.

Aus der Kurve ergibt sich, daß Te in der Schmelze ein Volumenminimum besitzt wie H_2O. Deutlich ist dies allerdings nur zu erkennen, wenn man die unterkühlten Schmelzen mit heranzieht. Der Volumen-

[15] Vgl. dazu *O. Hönigschmid*, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 242 (1933).

abfall zwischen 385° und dem Minimum bei etwa 420° beträgt immerhin 0,27 ccm, das heißt 1,2%. Über die Erklärung siehe S. 632.

Einen *Ausdehnungskoeffizienten* anzugeben, hat keinen Sinn, da die Volumen—Temperatur-Kurve auch bei den höchsten Temperaturen, bei denen gemessen wurde, noch deutlich gekrümmt ist. Die an die Kurve bei

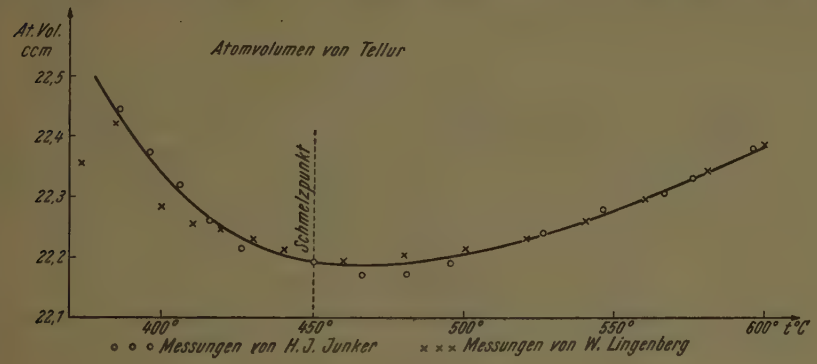


Abb. 6.

hohen Temperaturen gelegte Tangente entspricht etwa einem Ausdehnungskoeffizienten von $\sim 80 \cdot 10^{-6}$.

Tellur zieht sich beim *Erstarren* etwas zusammen; aus der Verschiebung des Meniskus ergibt sich eine *Kontraktion* von etwa 2%; dieser Wert ist aber recht unsicher und soll später genauer bestimmt werden.

Die Untersuchungen wurden ausgeführt im Anorganisch-chemischen Institut der Universität Kiel.

Zusammenfassung.

Nach einer Übersicht über die Erscheinungen beim Übergang von den echten Metallen zu den Nichtmetallen wird gezeigt, daß auf der nichtmetallischen Seite der Grenze zwischen Metall- und Nichtmetallstrukturen besonders weiträumige Gitter vorliegen, die beim Schmelzen durchweg eine Volumenminderung erleiden. Für Germanium werden genauere Zahlenwerte vorgelegt. Tellur, das zwei Stellen von der Grenze entfernt liegt, zeigt insofern ein merkwürdiges Verhalten, als es sich zwar beim Schmelzen noch etwas ausdehnt, aber in der Schmelze ein Volumenminimum zeigt.

Über die Systeme Alkalititanat—Alkalifluorid*.

5. Mitteilung zur Frage des Einflusses des Kationenradius auf die Bildungsenergie von Anlagerungsverbindungen.

Von

O. Schmitz-Dumont und **A. Hildegard Schulz.**

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Bonn.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

I. Einleitung.

In einer früheren Mitteilung[1] wurde über die Systemreihe *Alkalifluorid/Alkalicarbonat* berichtet. In dieser Reihe gibt wohl Kalium- und Rubidiumcarbonat je eine Verbindung der Zusammensetzung M_3CO_3F; aber die entsprechenden Verbindungen des Lithiums, Natriums und Cäsiums existieren nicht. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß die *Bildungsenergie* — *B* der Fluorocarbonate entsprechend der Gleichung

$$M_2CO_3 + MF \rightarrow M_3CO_3F + (-B) \qquad (1)$$

mit wachsendem Radius des Kations M^+ von *negativen* zu *positiven* Werten ansteigt, um nach Überschreiten eines *Höchstwertes* wieder abzusinken. Dieses Verhalten ließ sich auf Grund einer energetischen Betrachtung deuten, die zur Aufstellung einer Beziehung zwischen *Bildungsenergie* und *Kationenradius* führte, welche für die allgemeine Reaktionsgleichung

$$M_a[ZO_b] + n\,MX \rightarrow M_{a+n}[ZO_bX_n] + (-B) \qquad (2)$$

folgende Gestalt besitzt:

$$-B = N_L e^2 \left[\frac{k}{r + \varrho_M} - \frac{n \cdot \alpha_1}{\varrho_M + \varrho_F}\right] + Q_K. \qquad (3)$$

* Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1] *O. Schmitz-Dumont* und *Irmgard Heckmann*, Z. anorg. allg. Chem. **260**, 49 (1949).

Dem System zugeführte Energiebeträge erhalten positives, vom System abgegebene negatives Vorzeichen.

Es bedeuten: r = Mittelwert zwischen den Radien der Wirkungssphären von $[ZO_b]^{a-}$ bzw. von $[ZO_bX]^{(a+n)-}$, ϱ_M und ϱ_F Radien von M^+ bzw. X^-, α_1 = Kristallgitterfaktor für MF (formal der *Madelung*schen Zahl ähnlich), $k = (a + n)\,\alpha_3 - a\,\alpha_2$, wenn α_2 und α_3 die entsprechenden Faktoren der Kristallgitter von $M_a[ZO_b]$ bzw. $M_{a+n}[ZO_bK_n]$ sind; Q_K = Komplexbildungsenergie ($[ZO_b]^{a+} + nX^- = [ZO_bX_n]^{(a+n)-} + Q^K$), N_L = *Loschmidt*sche Zahl, e = elektrisches Elementarquantum.

Gl. (3) gibt nicht nur den Gang der *Bildungsenergie* mit steigendem Kationenradius qualitativ richtig wieder, sondern gestattet auch eine Abschätzung der *Komplexbildungsenergie* Q_K.

Den *Alkalicarbonaten* formal analog sind die *Alkalimetatitanate* M_2TiO_3. Strukturell besteht natürlich zwischen den beiden Stoffklassen ein grundsätzlicher Unterschied, indem die Alkalicarbonate *Inselstruktur* mit CO_3^{2-} als selbständigen Gitterbausteinen besitzen, während die Alkalimetatitanate entweder ein *Koordinationsgitter* mit statistischer Verteilung von M^+ und Ti^{4+} über die Kationenplätze bilden (Li_2TiO_3), oder aber *hochpolymere Anionen* $(TiO_3)_n^{2n-}$, ähnlich den Metasilikaten, jedoch mit sechszähligem Ti^{4+} als Zentralionen, enthalten dürften. Trotzdem besteht grundsätzlich die Möglichkeit, daß derartige *Koordinationsgitter* oder Gitter mit ein-, zwei- oder sogar dreidimensional verknüpften anionischen Koordinationspolyedern in unserem Fall durch Einbau von *Alkalifluorid* in Gitter mit *Inselstruktur* verwandelt werden, indem die *Fluorionen* unter Sprengung von Ti—O—Ti-Bindungen in eine direkte Koordination zu den Ti-Atomen treten und begrenzte Komplexionen ausbilden. Unter diesem Gesichtswinkel betrachtet, lag es nahe, auch die *Alkalimetatitanate* in den Bereich der Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Kationengröße und Bildungsenergie von Anlagerungsverbindungen einzubeziehen. Voraussetzung für die experimentelle Bearbeitung war natürlich die Möglichkeit, Alkalimetatitanate rein darzustellen. Wie wir durch eigene Versuche bestätigen konnten, besteht diese Möglichkeit für das *Kaliumsalz* sicher nicht. Wahrscheinlich trifft Analoges auch für das Rb- und Cs-Salz zu. Damit erübrigte sich die Untersuchung der Systemreihe MF/M_2TiO_3. Im Gegensatz zu den Alkalimetatitanaten lassen sich die *Alkalidititanate* $M_2Ti_2O_5$ ohne Schwierigkeit durch Zusammenschmelzen von Alkalicarbonat mit TiO_2 im Molverhältnis 1 : 2 gewinnen. Das Schmelzen und Erstarren erfolgt einheitlich bei definierten Temperaturen unter alleiniger Abscheidung von *Dititanat*. Damit ist die wesentlichste Voraussetzung für die Untersuchung der Systemreihe Alkalifluorid/Alkalidititanat gegeben. Wir prüften das Verhalten der *Alkalidititanate* zu den *Alkalifluoriden*, um zu sehen, ob auch hier das Auftreten von Verbindungen in den einzelnen Systemen $MF/M_2Ti_2O_5$

von der Kationengröße abhängt. Damit ziehen wir erstmalig Verbindungen in den Bereich unserer Untersuchungen, die strukturell durch das Vorhandensein von *dreidimensional vernetzten Koordinationspolyedern*

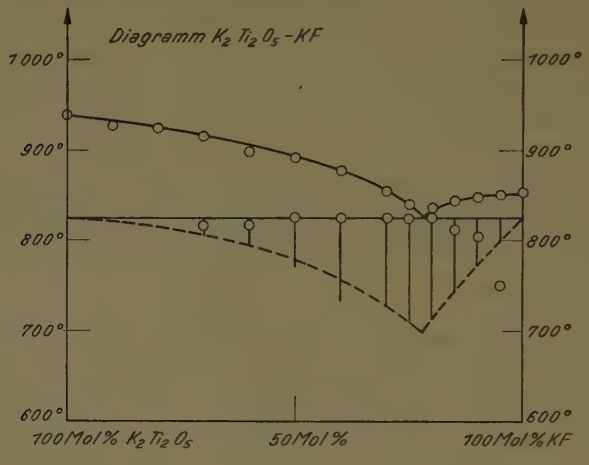


Abb. 1.

charakterisiert sind. Wir berichten zunächst über unsere Versuchsergebnisse, um nach eingehender Diskussion derselben zum Schluß auf die Frage der Existenz von *Alkalimetatitanaten* einzugehen.

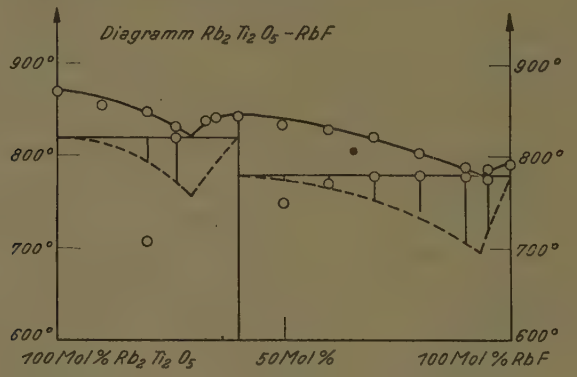


Abb. 2.

II. Versuchsergebnisse.

Wir untersuchten mit Hilfe der thermischen Analyse die Systeme $KF/K_2Ti_2O_5$, $RbF/Rb_2Ti_2O_5$ und $CsF/Cs_2Ti_2O_5$. Wie aus den Erstarrungsdiagrammen (Abb. 1, 2 und 3) hervorgeht, kommt nur in den Systemen mit RbF und CsF je eine *kongruent* schmelzende Verbindung vor, während

KF mit $K_2Ti_2O_5$ nur ein einfaches eutektisches System bildet. Das Diagramm des Systems mit RbF zeichnet sich durch ein flaches, das des Systems mit CsF durch ein ausgeprägt spitzes Maximum aus. Die Maxima beider Systeme liegen bei 40 Mol-% MF. Danach besitzen die Verbindungen die Zusammensetzung $3\,Rb_2Ti_2O_5 \cdot 2\,RbF$ bzw. $3\,Cs_2Ti_2O_5 \cdot 2\,CsF$. Die Existenz der *Rubidiumverbindung* geht sowohl aus dem Röntgenogramm (Abb. 4) als auch aus den optischen Eigenschaften hervor. Rubidium-Dititanat und -Fluoroditianat kristallisieren beide in rhombischen Nadeln, bei ersterem liegt n_α, bei letzterem aber n_γ, parallel zur Nadelachse. Außerdem zeigt das Dititanat höhere Interferenzfarben als die Fluoroverbindung. Die *Cäsiumverbindung* kristallisiert aus der Schmelze ebenfalls in langen Nadeln, die aber nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur zu einem mikrokristallinen Pulver zerfallen. Das gleiche Verhalten zeigt *Cäsiumdititanat*, was bereits von *Barblan*[2] beobachtet wurde. Vielleicht handelt es sich um eine enantiotrope Umwandlung. Das Röntgenogramm des Cäsiumdititanats weist keine Ähnlichkeit mit dem des Rubidiumdititanats auf (Abb. 4). Die zerfallenen Kristalle des *Cäsiumfluoroditianats* gaben das gleiche Röntgenogramm (Abb. 4) wie das entsprechende *Dititanat*. Auch im optischen Verhalten (schiefe Auslöschung) sind keine Unterschiede vorhanden. Es besteht somit kein Zweifel, daß *Cäsiumfluoroditianat* bei Raumtemperatur *nicht beständig* ist und in die Komponenten zerfällt. Das Vorhandensein von CsF ließ sich allerdings nicht mit Sicherheit aus dem Röntgenogramm entnehmen, was aber nicht viel besagt, zumal die starken CsF-Linien in unmittelbarer Nähe der Linien des Dititanats liegen bzw. mit diesen koinzidieren.

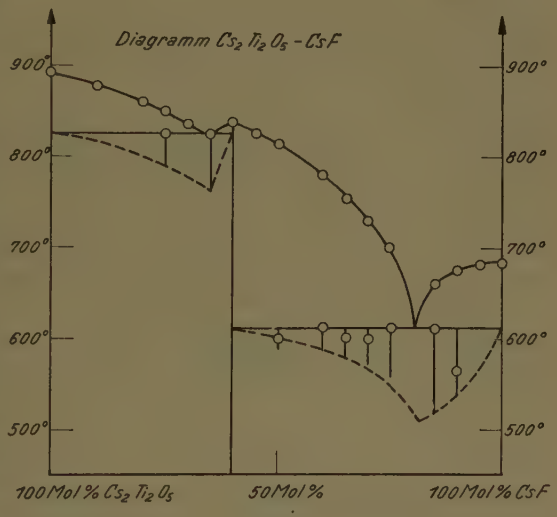


Abb. 3.

III. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Über die Struktur der nachgewiesenen *Fluoroditianate* $M_8Ti_6O_{15}F_2$ kann nur soviel gesagt werden, daß es sich *nicht* um *Inselstrukturen*

[2] *F. F. Barblan*, Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. **23**, 295 (1943).

handeln dürfte, da die Zahl der in das Kristallgitter der Dititanate eingelagerten Fluorionen zu gering ist, um eine genügende Anzahl von Ti—O—Ti-Brücken zu sprengen, wie es zur Ausbildung begrenzter komplexer Anionen notwendig wäre. Die Struktur der *Alkalidititanate* ist noch nicht mit genügender Sicherheit bekannt, um von hier aus den Versuch zur Entwicklung einer Strukturmöglichkeit für die Fluorodititanate wagen zu können.

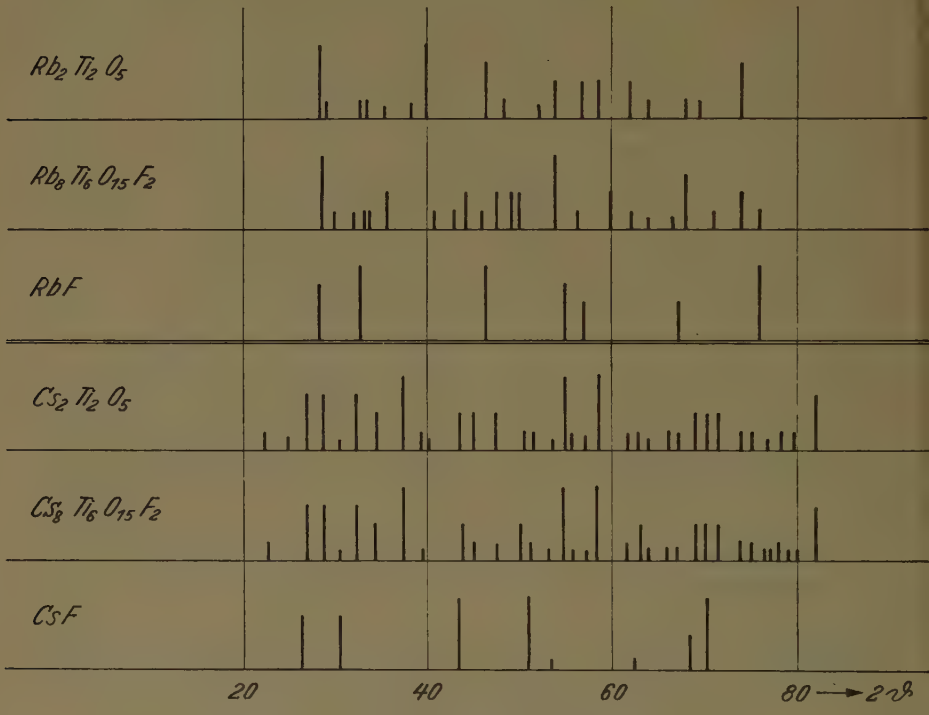


Abb. 4. Debyeogramme (Cu-K_α-Strahlung).

Nach einem Strukturvorschlag von *Barblan*[2] befinden sich bei den rhombischen *Alkalidititanaten* im Kristallgitter (TiO_6)-*Oktaederketten* in Richtung der *c*-Achse. Die Oktaeder sind im Zickzack so angeordnet, daß ein herausgegriffener Oktaeder mit den zwei benachbarten je eine gemeinsame Kante hat und alle drei Oktaeder eine gemeinsame Spitze besitzen, wie aus Abb. 5 hervorgeht. Diese Oktaederketten sind in allen drei Raumrichtungen über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft. Senkrecht zur *c*-Achse ergeben sich, zwischen den aneinandergrenzenden Ketten befindlich, durchgehende Hohlräume, welche nach *Barblan* für die Alkaliionen Platz bieten. Die stöchiometrische Zusammensetzung $M_2Ti_2O_5$ erfordert, daß jede in einer Netzebene (Abb. 5) vorhandene

Lücke mit zwei Alkaliionen besetzt ist, was aber sehr unwahrscheinlich ist. Davon abgesehen, läßt sich auf Grund des Strukturvorschlages von *Barblan* die Bildung des Fluoroditanats $M_8Ti_6O_{15}F_2$ nur schwer verstehen. Nimmt man an, daß entsprechend dem in Abb. 5 wiedergegebenen Schema in einer Ebene etwa parallel zur *b*-Achse sämtliche Verknüpfungen (*A*) zwischen den aneinandergrenzenden Oktaederketten gesprengt und in gleicher Weise die Verknüpfungen (*B*) zwischen der nächsten und übernächsten Kette durch den Eintritt von Fluorionen gelöst werden, so würde sich die stöchiometrische Zusammensetzung $M_{16}Ti_{12}O_{30}F_3$ und nicht $M_8Ti_6O_{15}F_2$ ergeben.

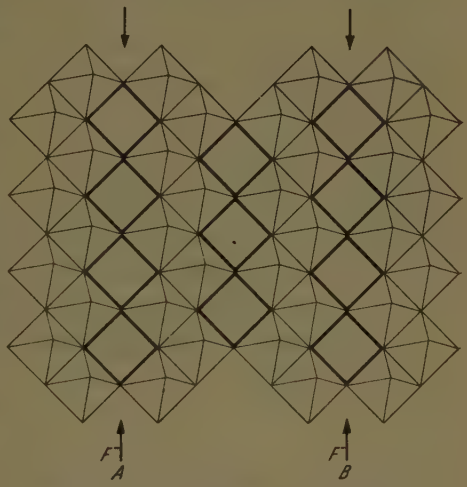


Abb. 5. Ausschnitt aus einer Netzebene von $Na_2Ti_2O_5$ nach *Barblan*.

Betrachten wir nun die Reaktion zwischen *Alkalidititanat* und *Alkalifluorid*, so können wir folgende Feststellung machen: Da die *Kaliumverbindung nicht*, wohl aber die *Rubidiumverbindung* existiert, ist zu folgern, daß in der Systemreihe Alkalifluorid/Alkalidititanat die *Bildungsenergien* —*B* entsprechend der Reaktionsgleichung

$$3\,M_2Ti_2O_5 + 2\,MF = \\ = M_8Ti_6O_{15}F_2 + (-B) \qquad (5)$$

zunächst *ansteigen*, und zwar von *negativen* (K-Verbindung) zu *positiven* (Rb-Verbindung) Werten. Da die Cäsiumverbindung im Gegensatz zur Rubidiumverbindung spontan zerfällt, dürfte die Bildungsenergie, auf Raumtemperatur bezogen, beim Übergang $Rb_8Ti_6O_{15}F_2 \rightarrow Cs_8Ti_6O_{15}F_2$ wieder absinken. Das Verhalten der *Alkalidititanate* gegenüber *Alkalifluoriden* ähnelt etwa demjenigen der *Alkalimetavanadate* MVO_3. In der Systemreihe Alkalifluorid/Alkalimetavanadat[3] steigt die Bildungsenergie der hier vorkommenden Verbindungen $M_3VO_3F_3$ mit zunehmendem Kationenradius monoton an, und zwar von der Li- zur Rb-Verbindung und wahrscheinlich weiter zur Cs-Verbindung. Auch die *Metavanadate* und wahrscheinlich auch die *Fluorometavanadate* besitzen keine eigentlichen Inselstrukturen, sondern *hochpolymere Anionen*, welche den ganzen Kristallit durchziehen. Immerhin wird im Falle dieser eindimensionalen Verknüpfung der Baugruppen die Anwendung der Gl. (3) noch berechtigt

[3] *O. Schmitz-Dumont* und *Erika Schmitz*, Z. anorg. allg. Chem. **252**, 329 (1944).

sein, indem man für r in erster Näherung den Mittelwert zwischen den beiden Radien der die Baugruppen VO_4 bzw. VO_4F_2 einschließenden Kugeln einsetzt. Für Q_K wäre der Wert $N_L \Phi/n$ einzusetzen, wenn Φ die Arbeit ist, die bei der Anlagerung von 2 n F-Ionen an ein aus n Baugruppen bestehendes Anion $(VO_3)_n^{n-}$ aufzuwenden ist (N_L = *Loschmidt*sche Zahl). Bei einer dreidimensionalen Vernetzung, wie sie bei den *Dititanaten* und wahrscheinlich auch bei den *Fluoroditit anaten* vorliegt, kann die Beziehung (3) nicht angewandt werden. Die Größe Q_K hat ihren Sinn als Komplexbildungsenergie verloren. Ferner kann man bei dem Vorhandensein eines dreidimensionalen vernetzten Ti—O-Gerüstes nicht erwarten, daß ein einfacher Zusammenhang zwischen Gitterenergie[4] und Radius ϱ_M des Alkaliions von der Gestalt

$$U = \frac{-A}{\varrho_M + a} \tag{6}$$

besteht (A und a = konst.). Letzteres geht schon daraus hervor, daß die Molvolumina[5] der Alkalidititanate sich nur sehr angenähert nach dem Ansatz $V = \Delta v + k\,\varrho_M{}^3$ berechnen lassen (Δv = Volumeninkrement des Ti—O-Gerüstes, k = konst.). Trotzdem ergeben die Experimentalbefunde einen eindeutigen Zusammenhang zwischen *Bildungsenergie* und *Kationenradius*, der qualitativ dem durch Gl. (3) wiedergegebenen ähnelt. Um diesen Befund zu deuten, können wir von der Gleichung

$$-B_T = -U_K + 3\,U_2 + 2\,U_1 \tag{7}$$

ausgehen (U_K, U_2 und U_1 = Gitterenergien von $M_8Ti_6O_{15}F_2$, $M_2Ti_2O_6$ bzw. MF. — B stellt die Affinität der Reaktion $3\,M_2Ti_2O_5 + 2\,MF = M_8Ti_6O_{15}F_2$ bei der Temperatur $T = 0°\,K$ dar. — U_1 nimmt mit steigendem Kationenradius ϱ_M ab, entsprechend einer hyperbolischen Funktion

$$U_1 = \frac{-\alpha'}{\varrho_M + \varrho_F}. \tag{8}$$

Wenn $-B_T$ mit ϱ_M ansteigen soll, muß $\Delta U = -U_K + 3\,U_2$ mit zunehmendem ϱ_M weniger abnehmen als U_1. Dies ist unter allen Umständen, von $\varrho_M = 0$ ausgehend, der Fall, wie aus folgender Überlegung hervorgeht. Für unsere mehr qualitative Betrachtung können wir annehmen, daß sich die Gitterenergien für $M_8Ti_6O_{15}F_2$ und $M_2Ti_2O_5$ nach dem einfachen Ansatz

$$U_K = \frac{-A}{\varrho_M + a} \quad \text{bzw.} \quad U_2 = \frac{-C}{\varrho_M + c} \quad (A \text{ u. } C = \text{konst.}) \tag{9}$$

annähernd berechnen lassen. Wir machen die plausiblen Annahmen, daß 1. $A > 3\,C$ und daß 2. die für die Gitterdimensionen charakteristischen

[4] Als Gitterenergie ist hier die Arbeit bezogen auf ein Mol zu verstehen, die beim Aufbau des Gitters aus Ti^{4+}, M^+ und O^{2-} bzw. aus Ti^{4+}, M^+, O^{2-} und F^- gewonnen wird.

[5] Die Molvolumina wurden von *Barblan*, l. c., bestimmt.

Konstanten a und c größer als ϱ_F sind [ϱ_F in (8) entspricht den Konstanten a und c]. Die erste Annahme entspricht der Notwendigkeit, daß $(-U_K + 3\,U_2) > 0$ ist. Andernfalls können keine positiven Werte für $-B$ resultieren. Die Annahme 2 hat zur Folge, daß die den Funktionen (9) entsprechenden Hyperbeln flacher verlaufen als die Hyperbel, welche der Funktion (8) entspricht. Da die zum Gitter von $M_8Ti_6O_{15}F_2$ gehörende Konstante a keinesfalls kleiner, sondern wahrscheinlich infolge der Einlagerung von F^- in das Dititanat-Gitter größer als die zum Gitter von $M_2Ti_2O_5$ gehörende Konstante c ist, muß auch die Differenz $\Delta U = -U_K + 3\,U_2$ mit zunehmendem ϱ_M weniger abfallen als U_1. Daraus ergibt sich, daß die Differenz $\Delta U + U_1$ und somit auch $-B$, bei $\varrho_M = 0$ beginnend, mit zunehmendem ϱ_M zunächst ansteigen muß. Da alle drei für die Gitterenergien U_K, U_2 und U_1 maßgebenden Funktionen (9) und (8) bei Annäherung von ϱ_M gegen ∞ dem Werte Null zustreben, ist vorauszusehen, daß $-B$ nach Überschreiten eines Höchstwertes wieder abnimmt. Daraus folgt, daß die Funktion $-B\,(\varrho_M)$ einen ähnlichen Verlauf zeigt wie die für wahre Komplexverbindungen abgeleitete, der Gl. (3) entsprechende Funktion $B\,(\varrho_M)$.

Bei Temperaturen $T > 0°$ K kommt in Gl. (7) noch die Änderung der Gesamtenthalpie Δh und das Entropieglied $T\,\Delta S$ hinzu:

$$-B_T = -U_K + 3\,U_2 + 2\,U_1 - \Delta h + T\,\Delta S = \Delta U - \Delta h + T\,\Delta S. \quad (10)$$

Während die Differenz ΔU eine Funktion des Kationenradius ϱ_M ist, gehen statt dessen in Δh und ΔS außer den Molvolumina, die wiederum von ϱ_M abhängen, im wesentlichen noch die Molgewichte der an der Reaktion (5) beteiligten Stoffe ein, die mit dem Gewicht des Kations M^+ entsprechend anwachsen [vgl. die Näherungsformel von *Eastman*, J. Amer. chem. Soc. **45**, 80 (1923), zur Berechnung von Entropien]. Δh und ΔS werden sich deshalb beim Übergang vom Li- zum Cs-Salz ändern, und zwar in gleichem Sinne. Bei der hier behandelten Systemreihe werden Δh und ΔS positiv sein; nur so ist zu erklären, daß Cäsiumfluoroditanat bei niederer Temperatur zerfällt, aber bei höherer stabil ist. Wenn Δh und ΔS positiv sind, folgt, daß oberhalb einer bestimmten Temperatur die Differenz $(-\Delta h + T\,\Delta S) > 0$ wird; sie steigt beim Übergang vom Li- zum Cs-Salz, das heißt mit dem Kationenradius ϱ_M an, was sich im Sinne einer Erhöhung der freien Enthalpie $-B_T$ geltend macht. Ein Anstieg von $-B_T$ mit ϱ_M kann also durch Überlagerung zweier Effekte zustande kommen, 1. durch das Wechselspiel der Gitterenergien, sofern das Maximum der Funktion $\Delta U\,(\varrho_M)$ noch nicht überschritten ist, und 2. durch das Anwachsen der Differenz aus dem Entropieglied und der Enthalpieänderung. Das Auftreten eines Maximums für $-B_T$, wie es bei der vorliegenden Systemreihe der Fall ist, wird allein durch die

Änderung $\frac{\delta \Delta U}{\delta \varrho_M}$ bedingt. Jedoch wird der Höchstwert von $-B_T$ in Richtung größerer Kationenradien ϱ_M verschoben, wenn die Differenz $(-\Delta h + T\Delta S) > 0$ ist.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die *Bildungsenergie* von *Doppelverbindungen* vom Typ $M_{a+n}[ZY_bX_n]$, die ebenso wie ihre Komponenten $M_a[ZY_b]$ und MX *keine Inselstruktur*, das heißt nicht den Charakter eigentlicher Komplexverbindungen besitzen, mit ansteigendem *Kationenradius* ϱ_M einen ähnlichen Verlauf mit einem *Maximum* zeigt wie diejenige von solchen Anlagerungsverbindungen, welche als *wahre Komplexsalze* aufzufassen sind.

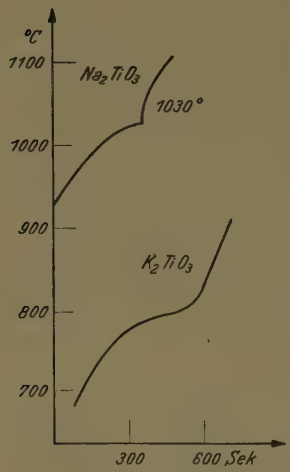


Abb. 6. Erhitzungskurven.

IV. Über die Existenz von Alkalimetatitanaten.

Das im NaCl-Gitter kristallisierende Lithiummetatitanat Li_2TiO_3 kann als reine, wohldefinierte Verbindung erhalten werden. Es scheint, daß außer dieser nur noch die Na-Verbindung aus Na_2O und TiO_2 als reiner Stoff mit definiertem Schmelz- und Erstarrungspunkt erhalten werden kann. Nach unseren Experimentalbefunden dürfte die Kaliumverbindung nicht vollkommen rein zu gewinnen sein. Schmelzen, welche K_2O und TiO_2 im Molverhältnis 1 : 1 enthalten, scheiden beim Erstarren neben K_2TiO_3 stets Kaliumdititanat $K_2Ti_2O_5$ und K_2O aus als Folge eines in der Schmelze vorliegenden Gleichgewichtes

$$2\,K_2TiO_3 \rightleftharpoons K_2Ti_2O_5 + K_2O. \qquad (11)$$

Wir versuchten, *Kaliummetatitanat* durch Zusammenschmelzen von K_2CO_3 mit TiO_2 im Molverhältnis 1 : 1 darzustellen. Es zeigte sich jedoch, daß die Gewinnung von Schmelzen, welche der genauen stöchiometrischen Zusammensetzung K_2TiO_3 entsprechen, mit Schwierigkeiten verbunden ist, wenn man von TiO_2 und K_2CO_3 ausgeht (vgl. die Tabelle 1 auf S. 649). Um alles CO_2 auszutreiben, bedarf es längeren Erhitzens über den Schmelzpunkt hinaus. Nach 6stündigem Erhitzen auf 1100° C enthält die Schmelze immer noch 0,5 bis 1% CO_2. Anderseits verdampfen unter diesen Bedingungen bereits nennenswerte Mengen Alkalioxyds (etwa 3 bis 4% des Gesamtalkalis). Im besten Fall erhielten wir durch Anwendung eines 4%igen Überschusses an K_2CO_3 einen Schmelzkuchen, der noch

0,6% CO_2 enthielt und ein Defizit von 0,7% des Gesamtalkalis hatte[6]. Es ist einleuchtend, daß man unter diesen Umständen keine reproduzierbaren Abkühlungskurven von den Metatitanatschmelzen erhalten kann. Stets beobachteten wir bereits zwischen 893 und 890° C einen ersten thermischen Effekt, der sich beim Animpfen mit abgeschreckter Schmelze als deutlicher Knickpunkt auf den Abkühlungskurven (Kurve 1 und 2, Abb. 6) zu erkennen gab. Impfte man nicht, so wurde statt des Knickpunktes ein plötzlicher starker Temperaturanstieg von annähernd 30° C im Bereich von 820 bis 860° C, offenbar eine Folge von Unterkühlung,

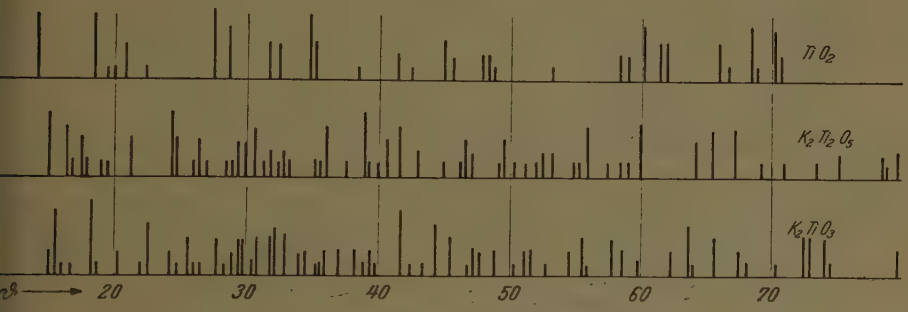


Abb. 7. Debyeogramme (Cu-K_α-Strahlung).

beobachtet. Visuell konnte festgestellt werden, daß in der stets schwach trüben Schmelze bei 898 ± 2° C eine Kristallisation einsetzte, so daß bereits bei 890° das Thermoelement nicht mehr aus der Schmelze gezogen werden konnte. Endgültige Erstarrung erfolgte im Bereich von 810 bis 785° C.[7] Der rosafarbige Schmelzkuchen bestand aus verfilzten nadeligen Kristallen. Wir nehmen an, daß als Folge des in der Schmelze bestehenden Gleichgewichtes (11) die Primärkristallisation aus Kaliumdititanat besteht und daß sich bei etwa 810° C neben K_2O in der Hauptsache Kaliummetatitanat abscheidet. Das Röntgenogramm der erstarrten Schmelze zeigte dementsprechend außer den starken Linien des $K_2Ti_2O_5$ noch neue Linien, welche wir dem K_2TiO_3 zuordnen (Abb. 7). Unsere Befunde waren die gleichen, ob die Abkühlungskurven unter Anwendung von 8 bis 10 g Substanz und eines normalen Platintiegels oder eines Mikroplatintiegels mit 0,5 bis 0,8 g Substanz aufgenommen wurden. Auf den Erhitzungskurven machte sich lediglich ein thermischer

[6] *E. W. Washburn* und *E. N. Bunting* [Bur. Standards J. Res. **12**, 239 (1934)] erhielten Na_2TiO_3 durch Zusammenschmelzen von Na_2O und TiO_2.

[7] Nach Versuchen von *K. Kiefer*. — Vgl. auch *P. Niggli*, Z. anorg. allg. Chem. **98**, 241 (1916). — *J. D'Ans* und *Löffler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1446 (1930). — *E. Junker*, Z. anorg. allg. Chem. **228**, 97 (1936). — *H. Lux*, Z. *Elektrochem.* **53**, 45 (1949).

Effekt bei etwa 800° C bemerkbar, der aber nicht als der eigentliche Schmelzpunkt des K_2TiO_3 betrachtet werden darf[8]. In Abb. 3 (Kurve 1) ist eine derartige Erhitzungskurve dargestellt. Zum Vergleich ist eine Erhitzungskurve des einen definierten Schmelzpunkt besitzenden Na_2TiO_3 eingezeichnet (Kurve 2). Versuche zur Gewinnung der *Metatitanate* des *Rubidiums* und *Cäsiums* hatten kein grundsätzlich anderes Ergebnis.

V. Thermische Daten.

Verbindung	$K_2Ti_2O_5$	$Rb_2Ti_2O_5$	$Rb_8Ti_6O_{15}F_2$	$Cs_2Ti_2O_5$	$Cs_8Ti_6O_{15}F_2$
Erstarrungspunkt ° C	942	870	845	892	838

Eutektische Temperaturen und Zusammensetzungen.

Teilsystem I.	Teilsystem II.
$K_2Ti_2O_5/KF$ 825° C 77 Mol-% KF	
$Rb_2Ti_2O_5/Rb_8Ti_6O_{15}F_2$ 820° C 30 Mol-% RbF	$Rb_8Ti_6O_{15}F_2/RbF$ 780° C 93 Mol-% RbF
$Cs_2Ti_2O_5/Cs_8Ti_6O_{15}F_2$ 825° C 35 Mol-% CsF	$Cs_8Ti_6O_{15}F_2/CsF$ 613° C 82 Mol-% CsF

VI. Experimentelle Angaben.

Darstellung der Alkalidititanate. Die Alkalidititanate wurden durch Zusammenschmelzen von TiO_2 (2 Mol.) mit Alkalicarbonat (1 Mol.) erhalten. Die Gemische von TiO_2 (aus wäßr. Lösung von $TiCl_4$ mit $NH_3 \cdot aq$ gefällt und bei 1000° C zur Gewichtskonstanz geglüht) mit dem bei 600° C getrockneten Alkalicarbonat wurden in einen auf 800° C vorgeheizten Tiegelofen gebracht. Die Temperatur wurde langsam auf 1200° C gesteigert, wobei das CO_2 quantitativ ausgetrieben wurde. Eine merkbare Verflüchtigung von Alkalioxyd trat hierbei nicht ein. Die Schmelzen der Dititanate waren im Gegensatz zu denen der Metatitanate vollkommen klar. Sie neigen stark zu Unterkühlungen, die durch Animpfen zu beseitigen sind. Allem Anschein nach erleidet $Cs_2Ti_2O_5$ eine enantiomorphe Umwandlung, denn die aus der Schmelze ausgeschiedenen großen Kristalle zerfallen schließlich zu einem lockeren Kristallpulver.

Röntgenographische Untersuchung. Zur Untersuchung aller Verbindungen wurde Cu—K_α-Strahlung (doppeltes Ni-Filter) verwandt und der Film mittels Al-Folie abgedeckt. Pulvern und Abfüllen der Substanz geschah unter Feuchtigkeitsausschluß.

Analytisches. Zur Analyse der Meta- und Dititanate wurde in konz. Schwefelsäure heiß gelöst und nach dem Verdünnen mit Wasser das Titan

[8] *U. Nisioka* [Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. (1) **23**, 250 (1934)] gibt die Abkühlungskurve einer aus K_2CO_3 (1 Mol.) und TiO_2 (1 Mol.) erhaltenen Schmelze wieder. Der damit erfaßte Temperaturbereich ist jedoch so klein, daß lediglich der zweite thermische Effekt bei 810° als Haltepunkt zu erkennen ist.

mittels Cupferrons gefällt (Verglühen des Niederschlages zu TiO_2 als Wägungsform). Bestimmung des Alkalis im Filtrat als Sulfat.

Tabelle 1. Zusammensetzung der Metatitanatschmelzen[7].

Vers. Nr.	Temp. °C	Dauer Stunden	TiO_2 %	K_2O %	CO_2 %	K_2O-Verlust % des Gesamtalkalis
1	1100	40	51,8	48,3	0,4	11,0
2	1100	40	51,1	48,0	0,9	11,0
3	1100	20	47,8	50,9	1,3	6,1
4	1100	20	47,7	50,9	1,4	6,1
5	1100	6	46,7	52,6	0,8	3,0
6	1100	4	44,8	52,0	3,1	4,0
7	1100	6	46,1	53,9	0,6	0,6
8	1100	6	45,8	53,4	0,7	1,5

K_2TiO_3. Ber. TiO_2 45,8; K_2O 54,2.

Versuche 7 und 8 ausgenommen, wurden stets äquivalente Mengen TiO_2 und K_2CO_3 zusammengeschmolzen. Aus obiger Tabelle 1 ist zu ersehen, daß in keinem Falle, selbst nach 40stünd. Erhitzen, CO_2-freie Produkte resultierten; anderseits traten beträchtliche Verluste an K_2O durch Verdampfen ein. Bei den Versuchen 7 und 8 wurde ein 4%iger Überschuß an K_2CO_3 verwandt.

Tabelle 2. Dititanate.

Substanz	$K_2Ti_2O_5$		$Rb_2Ti_2O_5$		$Cs_2Ti_2O_5$	
Ti ber.....	37,71		27,63		21,70	
Ti gef.....	37,62	37,59	27,77	27,68	21,69	21,60

Zusammenfassung.

Es werden die Systeme $KF/K_2Ti_2O_5$, $RbF/Rb_2Ti_2O_5$ und $CsF/Cs_2Ti_2O_5$ mit Hilfe der thermischen Analyse und röntgenographisch untersucht. In den Systemen mit RbF und CsF kommt je eine kongruent schmelzende Verbindung der Zusammensetzung $M_8Ti_6O_{15}F_2$ vor. Dagegen gibt KF mit $K_2Ti_2O_5$ keine Verbindung, sondern nur ein einfaches Eutektikum. Daraus wird geschlossen, daß im Einklang mit einer früher abgeleiteten Beziehung zwischen Kationengröße und Bildungsenergie letztere auch in der vorliegenden Systemreihe mit zunehmendem Kationenradius ansteigt, obwohl es sich hier nicht um Komplexe mit Inselstruktur handelt, für welche die genannte Beziehung entwickelt wurde.

Eine energetische Betrachtung zeigt, daß die Bildungsenergie der Doppelverbindungen vom Typ $M_{a+n}[ZY_bX_n]$ auch dann mit dem Kationenradius zunächst ansteigen und nach Überschreiten eines Höchstwertes wieder abfallen muß, wenn sowohl $M_{a+n}[ZY_bX_n]$ als auch die Komponenten $M_a[ZY_b]$ und MX keine Inselstruktur besitzen. Im Gegensatz zu Rubidiumfluorodititanat zerfällt die analoge Cäsiumverbindung bei Raumtemperatur in die Komponenten.

Gasadsorption bei hohen Drucken*.

Von

G. F. Hüttig und **O. Theimer.**

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie und dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 19. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

1. Einleitung.

Vor etwa sechs Jahren begann der eine von uns in enger Fühlung mit unserem Jubilar *G. Jantsch* seine wissenschaftliche Tätigkeit in Graz, indem er für die speziellen Zwecke seiner Arbeitsrichtung eine erweiterte Form der bekannten *Langmuir*schen Adsorptionsisotherme in dieser Zeitschrift veröffentlichte[1] und mit ihrer Hilfe seine Beobachtungen auswertete[2]. Die Erweiterung bestand im wesentlichen darin, daß über der ersten Schicht adsorbierter Moleküle die Notwendigkeit einer Anlagerung weiterer Schichten nach einer einfachen, plausiblen Gesetzmäßigkeit angenommen wurde und daß sich so eine Betrachtungsweise ergab, die ebenso dem Vorstellungskreis, der in der Adsorption eine womöglich ortsfeste Anlagerung sieht, wie auch demjenigen, der sie durch eine Verdichtung des Adsorptivs in der Nähe der Adsorbensoberfläche erklärt haben will, Rechnung trägt. Die Vorteile der auf dieser Grundlage gewonnenen Isotherme bestanden darin, daß sie sehr einfach und handlich gebaut ist, daß sie ferner im Vergleich mit der *Langmuir*schen Formel keine neuen unbekannten Parameter enthält und daß sie schließlich die Beobachtungen in einem viel größeren Druckbereich richtig wiedergibt, als dies bei der bis dahin meist als maßgeblich angesehenen *BET*-Formel[3] der Fall ist. Demgegenüber ist zu bedenken,

* Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1] *G. F. Hüttig*, Mh. Chem. **78**, 177 (1948).

[2] *G. F. Hüttig* und *G. Pietzka*, Mh. Chem. **78**, 185 (1948).

[3] *S. Brunauer, P. H. Emmett* und *E. Teller* (abgekürzt: *BET*) vgl. z. B.: J. Amer. chem. Soc. **60**, 309 (1938).

daß die dieser Betrachtungsweise zugrunde liegende modellmäßige Vorstellung sicher immer noch im Vergleich zur Realität eine wesentliche Vereinfachung darstellt und daß die Deduktion auch mit nicht gern gesehenen Vernachlässigungen im Ansatz operiert. Die Tatsache, daß die theoretisch nicht hinreichend exakten Annahmen zu richtigeren Ergebnissen führen, als die theoretisch wohl fundierten und daher auch für den Gebrauch komplizierteren Ausdrücke, haben eine recht umfangreiche Literatur ausgelöst[4], die sich auch mit der Erklärung und Behebung dieses Paradoxons beschäftigt.

Wir glauben, daß sich die Beschäftigung mit diesem Fragenkomplex nunmehr erschöpft hat, insofern nicht vielleicht neue experimentelle Methoden (z. B. die Beobachtung der Adsorbensoberfläche mit dem Elektronenmiskroskop) den theoretischen Überlegungen frisches Blut zuführen. Die vorliegende Abhandlung[5] möchten wir als einen Abschluß dieser Problematik ansehen und in ihr die uns derzeit am günstigsten erscheinende Art der Darstellung geben. Die Adsorptionserscheinungen werden unter anderem auch in entscheidender Weise von der Qualität und Quantität sowie der räumlichen und energetischen Verteilung der aktiven Stellen auf der Adsorbensoberfläche bestimmt. Dies ist bereits im Jahre 1938 von *E. Cremer* und *S. Flügge*[6] mit aller Klarheit erkannt und erst später von *H. S. Taylor*[7] und anderen übernommen worden.

---

[4] Wir heben hervor: *S. Ross*, A Comparison of Two Theories of Multilayer Adsorption, J. Phys. Colloid Chem. **53**, 383 (1949). — *T. L. Hill*, The *Hüttig* Multilayer Adsorption Isotherm, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5347 (1950). — *R. R. Fergusson* und *R. M. Barrer*, Ableitung und Entwicklung der *Hüttig*-schen Mehrschichtenadsorptionsisotherme, Trans. Faraday Soc. **46**, 400 (1950). — *A. Troesch*, Contribution à une généralisation des équations d'adsorption multimoléculaire de *Brunauer, Emmett* et *Teller* et de *Hüttig*, J. Chim. physique **48**, 1 (1951). — *M. L. Corrier*, Vergleich der spezifischen Oberflächen fester Stoffe auf Grund der Berechnungen mittels der Gleichungen von *BET* und von *Hüttig*, J. Phys. Colloid Chem. **55**, 612 (1951).

Vgl. auch die diesbezüglichen Vorträge und Diskussionen auf dem Symposium der Amer. Chem. Soc. Division of Colloid Chemistry, New York, September 1951, und auf der Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft, Berlin, Januar 1952. Ferner unsere zusammenfassenden Veröffentlichungen von *G. F. Hüttig, O. Theimer, H. Schreiner, R. Klein* und *W. Mehlo* in der Kolloid-Z. **119**, 69, 157 (1950); **121**, 50, 54 (1951); Mh. Chem. **81**, 101 (1950) und *O. Theimer*, Mh. Chem. **81**, 1120 (1950); Z. Elektrochem. **55**, 709 (1951) und *H. Schreiner* und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **262**, 113 (1950); Kolloid-Z. **123**, 113 (1951).

[5] Die vorliegende Fassung wurde als Vortrag bei dem vorhin genannten New Yorker Symposium 1951 gebracht; die maßgebliche Konzeption stammt von *O. Theimer* und nur mit Rücksicht auf die Vorgeschichte ist auch der andere Autorenname im Titel angeführt.

[6] *E. Cremer* und *S. Flügge*, Z. physik. Chem., Abt. B **41**, 453 (1938).

[7] *H. Sadek* und *H. S. Taylor*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1168 (1950).

Die Art der Oberflächenaktivierung ist von der Vorgeschichte abhängig und stellt eine unerhörte Fülle von möglichen Mannigfaltigkeiten dar, die bisher vielfach nur empirisch erfaßt werden können. Ein solches empirisches Moment muß — heute allerdings wohl nur noch als einziges — auch notgedrungen in die quantitative Darstellung der Adsorptionserscheinungen eingehen. Dort liegt derzeit die Grenze für eine folgerichtige, rein deduktive Erfassung der Adsorptionsvorgänge.

Wohl für die überwiegende Mehrheit der Adsorptionsbeobachtungen muß angenommen werden, daß sie an Adsorbentien angestellt wurden, deren Oberfläche bereits mit einem Fremdgas belegt war und damit das Ergebnis beeinflußte. In dieser Richtung wäre eine strengere Kritik bei der theoretischen Auswertung gegenüber den verwendeten experimentellen Ergebnissen vielfach am Platze.

Zuletzt soll nicht übersehen werden, daß unsere seinerzeitige Aufstellung einer erweiterten *Langmuir*schen Adsorptionsisotherme keineswegs Selbstzweck war, sondern daß sie in den Dienst einer systematischen, die Beziehungen zwischen Oberfläche eines starren Körpers und eines Dampfes betreffenden Verwandtschaftslehre gestellt wurde[2]; hierbei interessieren besonders jene Relationen, die zwischen einer solchen zweidimensionalen Affinität einerseits und der normalen chemischen, also dreidimensionalen Affinität anderseits zu erwarten sind.

2. Einschichten-Adsorption.

Bei sehr schwachen Drucken werden die Eigenschaften der adsorbierten Phase im wesentlichen durch die Natur der adsorbierenden Oberfläche bestimmt, während die zwischen den adsorbierten Molekülen wirkenden zwischenmolekularen Kräfte nur eine ziemlich untergeordnete Rolle spielen. Mit steigendem Druck dagegen werden die zwischenmolekularen Kräfte allmählich zum dominierenden Faktor. Ihre Auswirkungen auf die Adsorption bilden daher den Hauptgegenstand dieser Abhandlung. Diese zwischenmolekularen Wechselwirkungen werden aber ihrerseits auch wieder von der Oberflächenstruktur beeinflußt, so daß letztere auch im Bereich hoher Drucke nicht unberücksichtigt bleiben darf. Da die Oberflächeneinflüsse am besten in einer einzelnen adsorbierten Schicht studiert werden können, beginnen wir unsere Diskussion mit einer Untersuchung der Einschichten-Adsorption, deren Ergebnis für ein richtiges Verständnis der Mehrschichtenadsorption unerläßlich ist.

Zum besseren Verständnis der folgenden Untersuchung sei eine detaillierte Definition einiger mehr oder weniger bekannter Begriffe, wie z. B. homogene Oberfläche, lokalisierte Adsorption usw. vorausgeschickt. Zunächst werden wir nur homogene Oberflächen betrachten. Hierzu ist zu bemerken, daß es streng genommen, wegen der atomistischen

Struktur der Materie vollkommen homogene Oberflächen gar nicht gibt. Die beste Annäherung ist wohl eine fehlerfreie Oberfläche eines einatomigen Kristalls oder vielleicht auch eines binären Salzes.

Man spricht von lokalisierter Adsorption, wenn die Adsorption praktisch auf einzelne Punkte der Oberfläche beschränkt ist, die steilen Maxima des Anziehungspotentials entsprechen; man nennt solche Punkte Adsorptionszentren. Bei lokalisierter Adsorption ist Homogenität gleichbedeutend mit dem Vorhandensein von nur einer Zentrenart. Es ist nützlich selbst bei dieser einfachsten Oberflächenstruktur, welche der *Langmuir*schen Theorie zugrunde liegt, noch eine weitere Unterscheidung zu machen: Wir nennen Oberflächen, bei denen die Zentren eng benachbart und entsprechend der Gittersymmetrie angeordnet sind, „kontinuierlich homogen" und Oberflächen mit regelloser Verteilung gleichartiger Zentren „diskontinuierlich homogen". Das Verhalten dieser beiden Oberflächentypen in bezug auf die Adsorption bei hohen Drucken ist recht verschieden: Zur diskontinuierlichen Oberfläche muß noch ergänzt werden, daß man sie nur dann als homogen bezeichnen kann, wenn das Anziehungspotential der zwischen den Zentren befindlichen Gebiete vernachlässigt werden darf. Andernfalls hat man es mit einem Sonderfall einer inhomogenen Oberfläche zu tun.

Bei lokalisierter Adsorption sind die zur Einstellung des dynamischen Gleichgewichtes unerläßlichen Übergänge der adsorbierten Moleküle von einem Zentrum zum anderen nur auf dem Wege durch die Gasphase möglich. Bei beweglicher Adsorption finden die Übergänge dagegen auch innerhalb der adsorbierten Phase entlang niedriger Potentialschwellen zwischen den Zentren statt, ohne daß die Teilchen aus dem Anziehungsbereich der Oberfläche hinaus gelangen. In diesem Falle kann man die adsorbierte Phase näherungsweise so wie ein zweidimensionales Gas behandeln und erhält dabei Adsorptionsisothermen von folgendem Typ[8, 9]:

$$\frac{n}{n_0} = \Theta = \frac{C\,x\,e^{-\frac{\varepsilon_0}{2kT}\Theta}}{1 + C\,x\,e^{-\frac{\varepsilon_0}{2kT}\Theta}}, \qquad (1)$$

mit n = Zahl der adsorbierten Moleküle; n_0 = maximale Anzahl von Molekülen in einer kompletten Schicht; $x = p/p_0$; p_0 = Dampfdruck des flüssigen Adsorbenden; $C = e^{\frac{\mu_L - \mu_1}{kT}}$; μ_L, μ_1 = chemisches Potential des Adsorbenden im flüssigen Aggregatzustand (μ_L) und in der adsorbierten Phase (μ_1) ohne Konfigurationsentropie; ε_0 = potentielle Energie zwischen zwei sich berührenden adsorbierten Molekülen.

---

[8] *T. L. Hill*, J. chem. Physics **15**, 767 (1947).
[9] *O. Theimer*, Z. Elektrochem. **55**, 709 (1951).

Wenn das adsorbierte zweidimensionale Gas zur Assoziation neigt, dann ist die Adsorption stärker als es durch Formel (1) angezeigt wird. Diese verstärkte Adsorption kann in erster Näherung dadurch berücksichtigt werden, daß man die rechte Seite von Gl. (1) mit dem Faktor $(1 + K\,x)$ multipliziert, wobei K von der Größenordnung 1 ist[10]. Es ist bekannt, daß dieser Faktor, der von *Hüttig* auf anderem Weg eingeführt wurde[11, 12], sehr oft zu ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Experiment führt. Trotzdem wäre es falsch, die Begründung des *Hüttig*schen Faktors einzig und allein in einer Assoziationsneigung zu suchen. Denn diese Begründung ist, wie wir gleich zeigen werden, nur bei Temperaturen zulässig, die oberhalb der kritischen Temperatur des zweidimensionalen, adsorbierten Gases liegen. Obwohl die kritische Temperatur $T_{K,\,II}$ eines zweidimensionalen Gases nur ungefähr die Hälfte der kritischen Temperatur T_K des entsprechenden dreidimensionalen Gases beträgt[13, 9], ist die Bedingung $T > T_{K,\,II}$ doch nur selten in jenen zahlreichen praktischen Fällen erfüllt, die der *Hüttig*schen Formel gehorchen. In allen diesen Fällen kann der *Hüttig*sche Faktor nicht aus den Eigenschaften eines zweidimensionalen, assoziierenden Gases abgeleitet werden.

Die Beschränkung aller Theorien, die mit zweidimensionalen, adsorbierten Gasen operieren, auf hohe Temperaturen ($T > T_{K,\,II}$) ist wohl selbstverständlich. Sie folgt aus der Tatsache, daß im Fall von beweglicher Adsorption schon bei ziemlich kleiner, relativer Oberflächenbedeckung Θ^* zweidimensionale Kondensation auftritt. Die Theorie liefert ungefähr den Wert[9]

$$\Theta^* \simeq e^{\frac{\varepsilon_0}{2\,k\,T}} \simeq e^{\frac{-T_K}{2\,T}}. \qquad (2)$$

Für lokalisierte Adsorption bleiben die Näherungsformeln (1) und (2) nahezu unverändert erhalten. Der wesentlichste Unterschied besteht darin, daß die Energie ε_0 in der e-Potenz durch den Ausdruck $z\,\varepsilon_d$ ersetzt werden muß; hierbei bedeutet ε_d die potentielle Energie zwischen zwei an unmittelbar benachbarten Zentren mit Abstand d adsorbierten Molekülen und z eine für die Oberfläche charakteristische Koordinationszahl. Der Zentrenabstand d ist eine Oberflächeneigenschaft, welche die Auswirkungen der zwischenmolekularen Kräfte, insbesondere die Neigung zur zweidimensionalen Kondensation, entscheidend beeinflußt. Es ist

---

[10] *O. Theimer*, Mh. Chem. **81**, 1120 (1950).

[11] *G. F. Hüttig*, Mh. Chem. **78**, 177 (1948).

[12] Es handelt sich bei *Hüttig*s Ableitung sozusagen um eine „vertikale" Assoziation, senkrecht zur Oberfläche, während hier eine „horizontale" Assoziation parallel zur Oberfläche in Erwägung gezogen wird.

[13] *R. H. Fowler* und *E. A. Guggenheim*, Statistical thermodynamics. London: Cambridge University Press. 1939.

klar, daß zweidimensionale Kondensation ausgeschlossen ist, wenn d so kleine Werte annimmt, daß abstoßende Kräfte zwischen benachbarten, adsorbierten Teilchen auftreten; die entstehende kondensierte Schicht wäre dann gegenüber dem normalen Zustand des flüssigen Adsorbenden komprimiert. Ebenso verschwindet die Neigung zur zweidimensionalen Kondensation, wenn d größer ist als die mittlere Reichweite der zwischenmolekularen Kräfte $\bar{d}$.

Beide Oberflächenmodelle sind höchst unwahrscheinlich. Beim Auftreten von abstoßenden Kräften müßte d einerseits kleiner sein als der Gleichgewichtsabstand d_0 im flüssigen Adsorbenden, anderseits ist aber die Differenz $d_0 - d$ auf sehr kleine Werte beschränkt, da ja die abstoßenden Kräfte mit abnehmendem Zentrenabstand sehr rasch zunehmen. Auch abstoßende Dipolwechselwirkungen, die im Falle einer orientierten Adsorption von polaren Molekülen möglich sind, dürften in der Natur nur selten verwirklicht sein.

Der Fall $d > \bar{d}$ ist ebenso unwahrscheinlich, wenn die adsorbierende Oberfläche eine im wesentlichen fehlerlose Kristallfläche ist, da dann die lokalisierten Zentren, falls überhaupt vorhanden, irgendwie entsprechend der Gittersymmetrie angeordnet sind und Zentrenabstände von der Größenordnung der Gitterkonstanten haben. Aus diesem Grunde möchte man erwarten, daß auf homogenen Oberflächen im allgemeinen eine scharfe, makroskopisch beobachtbare zweidimensionale Kondensation eintritt. Da Adsorptionsisothermen, die eine scharfe Kondensation auf festen Oberflächen anzeigen, mit ganz wenigen Ausnahmen experimentell nicht festgestellt wurden, scheint es, daß die Mehrzahl der bisher untersuchten Oberflächen inhomogen ist. Derselbe Schluß kann aus den zahlreichen Untersuchungen der differentiellen Adsorptionswärme gezogen werden[14].

3. Die *BET*-Theorie.

Das einzige Modell einer homogenen Oberfläche, bei der zweidimensionale Kondensation wegfällt, ist die diskontinuierlich homogene Oberfläche. Sie scheint in der Tat die einzige zu sein, bei der die *BET*-Theorie oder verwandte Theorien angewandt werden können, welche nur eine einzige Art von Oberflächenzentren und keine Kondensation in Betracht ziehen. Es ist offensichtlich, daß das einfache und ziemlich künstliche Modell einer diskontinuierlich homogenen Oberfläche bestenfalls einen idealisierten Grenzfall darstellen kann. Trotzdem scheint es der Mühe wert, die Adsorption auf diesem Modell in allen Einzelheiten zu untersuchen, da hier einige der charakteristischen Schwächen der *BET*-Theorie, die vor allem von *Halsey*[15] kritisiert wurden, wegfallen.

[14] *G. F. Hüttig* und *O. Theimer*, Z. Elektrochem., im Druck.
[15] *G. Halsey*, J. chem. Physics **16**, 931 (1948).

Eine der Schwierigkeiten, nämlich der Umstand, daß auf homogenen Oberflächen zweidimensionale Kondensation immer schon vor der Ausbildung höherer Schichten eintritt, wurde bereits abgetan. Sie wurde durch die Annahme einer diskontinuierlichen Oberfläche beseitigt, auf der sich die lose verteilten Zentren außerhalb der Wirkungssphären der zwischenmolekularen Kräfte befinden.

Ein anderer Einwand gegen die *BET*-Theorie bezieht sich auf die mechanische Stabilität der höheren Schichten. *Halsey*[15] zeigte, daß die *BET*-Formel wesentlich mehr Moleküle in höheren Schichten prophezeit, als mit der plausiblen Annahme verträglich ist, daß ein Molekül der höheren Schichten zumindest drei darunterliegende Moleküle als Unterlage benötigt. Die *BET*-Theorie scheint also isolierte, senkrechte Ketten von adsorbierten Molekülen zu fordern, die sich in dem Feld der Oberflächenkräfte offensichtlich im labilen Gleichgewicht befinden würden. Diese Schwierigkeit kann ebenfalls durch ein diskontinuierliches Oberflächenmodell bereinigt werden; denn hier kann man die senkrechten Ketten adsorbierter Moleküle in die nahezu inaktiven Oberflächengebiete zwischen den Zentren klappen, ohne den Formalismus der *BET*-Theorie zu verändern.

Ein dritter Mangel der *BET*-Theorie besteht darin, daß die „horizontalen" Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle vernachlässigt werden, trotz der Tatsache, daß die im Prinzip gleichartigen „vertikalen" Wechselwirkungen den Schwerpunkt der ganzen Theorie bilden. Dieser innere Widerspruch wird jedoch bedeutungslos, wenn die vertikalen Molekülketten zum Teil in die Oberfläche geklappt werden, da dann der Unterschied zwischen horizontalen und vertikalen Wechselwirkungen wegfällt. Das Konzept der höheren Schichten verliert nun seinen Sinn und man unterscheidet nunmehr zwischen den unmittelbar an den Oberflächenzentren adsorbierten Molekülen (erste Schicht) und zusätzlich adsorbierten Molekülen. Bei niederen Drucken bilden die zusätzlichen Moleküle im wesentlichen zweidimensionale Schwärme und Ketten rund um die Zentren, die sich mit steigendem Druck allmählich überlappen und dann auch senkrecht zur Oberfläche weiterwachsen.

Endlich muß erwähnt werden, daß das Modell der zweidimensionalen Schwärme auf den ersten Blick eine Erklärung für die von *Hüttig*[11] eingeführte Vorstellung zu geben scheint, derzufolge *jedes* Molekül aus *allen* Schichten verdampfen kann[16]. Diese Modellvorstellung könnte ohneweiters stimmen. Die Zulässigkeit der Modellvorstellung garantiert jedoch nicht, daß die Ableitung der leistungsfähigen Formel von *Hüttig*, die sich auf diese Vorstellung stützt, ganz korrekt ist. Da *Hüttig* bei

[16] In der ursprünglichen *BET*-Theorie können bekanntlich nur die unbedeckten Moleküle aus der unmittelbaren Oberfläche der adsorbierten Phase verdampfen.

der kinetischen Behandlung des Adsorptionsgleichgewichtes auch Übergänge von Molekülen aus dem Inneren der adsorbierten Phase in die Gasphase zuließ, hätte er Übergänge zwischen den einzelnen Schichten innerhalb der adsorbierten Phase ebenfalls in die Gleichgewichtsbilanz aufnehmen müssen. Die Vernachlässigung dieser letzteren Übergänge führt zu einem unkorrekten Ergebnis. Eine statistische Behandlung des Problems zeigt, daß die *BET*-Formel tatsächlich die einzige ist, die jenem einfachsten, von *BET* und *Hüttig* diskutierten Mehrschichtenmodell entspricht, bei dem das chemische Potential μ_h aller „zusätzlichen" bzw. in höheren Schichten befindlichen Moleküle gleich ist und unabhängig vom Druck identisch ist mit dem chemischen Potential μ_L des flüssigen Adsorbenden. (Hierbei ist die Konfigurationsentropie nicht in μ_h enthalten, die natürlich vom Druck abhängt.)

4. Modifikationen der *BET*-Theorie.

a) Diskontinuierlich homogene Oberflächen.

Die eben angeführte Voraussetzung der *BET*-Theorie $\mu_h = \mu_L = \text{konst.}$ erweist sich als der natürlichste Ausgangspunkt für alle Verbesserungen der *BET*-Formel, solange man an einer homogenen Oberfläche festhält.

Die einfachste Modifikation, die zu einer besseren Übereinstimmung mit dem Experiment, das heißt zu einer Verflachung der *BET*-Isotherme führt, stützt sich auf die Annahme, daß der Betrag des chemischen Potentials $|\mu_h|$ kleiner ist als der Betrag des chemischen Potentials des flüssigen Adsorbenden.

$$|\mu_h| = \gamma\,|\mu_L| < |\mu_L|, \quad \gamma < 1. \tag{3}$$

Das führt zu der Formel[17]

$$\overline{\Theta} = \frac{C\,x}{1 + C\,x - K\,x} \cdot \frac{1}{1 - K\,x}, \tag{4}$$

hier hat C die gleiche Bedeutung wie in Formel (1) und

$$K = e^{\frac{\mu_L}{k\,T}(1-\gamma)}.$$

Wegen der exponentiellen Form von K genügen schon winzige Veränderungen von μ_h um nur wenige Prozente, um beträchtliche Abweichungen von der *BET*-Theorie zu erzielen, bei der $K = 1$ ist.

Eine andere Modifikation ist deshalb interessant, da sie *Hüttigs* Formel als Grenzfall enthält. Sie postuliert eine Druckabhängigkeit von μ_h:

$$\mu_h = \mu_L + k\,T \ln(1 + x - x^s) \quad \text{bzw.} \quad K = \frac{1}{1 + x - x^s}. \tag{5}$$

---

[17] *O. Theimer*, Trans. Faraday Soc. 48, 326 (1952).

Zufolge der halbempirischen Beziehung (5) hat $|\mu_h|$ den Wert $|\mu_L|$ für $x = 0$ und $x = 1$ und ein Minimum für irgendein x zwischen 0 und 1. Die numerischen Werte von $|\mu_h|_{\min}$ und $x_{\min}$ werden durch den Parameter s bestimmt. Für $s = \infty$ wird $K = 1/1 + x$ und Gl. (4) transformiert sich zu *Hüttig*s Gleichung, wenn man $K\,x$ gegenüber $C\,x$ im ersten Faktor von (4) vernachlässigt. Diese Vernachlässigung ist fast immer erlaubt. Aus der eben durchgeführten Diskussion der Formel (5) folgt, daß die Formel von *Hüttig* einem modifizierten *BET*-Modell entspricht, bei dem $|\mu_h|$ mit steigendem Druck monoton und nahezu linear abnimmt, und zwar von dem Wert $|\mu_h| = |\mu_L|$ für $x = 0$ auf den Wert $|\mu_L + k\,T \ln 2|$ für $x = 1$. Für $s = 1$ behält der Parameter K den für die ursprüngliche *BET*-Theorie charakteristischen Wert 1 bei.

Solange Entropieeffekte vernachlässigt werden, könnte Gl. (5) versuchsweise als das Resultat der gleichzeitigen Wirkung von Oberflächenkräften und Kohäsionskräften innerhalb der adsorbierten Phase interpretiert werden, wobei der Einfluß der ersteren mit steigendem Druck abnimmt, während bei letzteren das Umgekehrte der Fall ist. In den meisten Fällen von physikalischer Adsorption ist jedoch der Entropieanteil $T\,S$ im chemischen Potential von der gleichen Größenordnung wie der Energieanteil und darf daher nicht vernachlässigt werden. Beziehungen von der Art der Gl. (5) sollten daher als halbempirische Anpassung der Theorie an das Experiment aufgefaßt werden, bei der die Theorie nur den günstigsten Ansatzpunkt für die Empirie anzeigt.

b) Diskontinuierlich inhomogene Oberflächen.

Es bleibt nur noch übrig, die letzte fundamentale Vereinfachung der *BET*-Theorie zu beseitigen, nämlich die homogene Oberfläche. Solange man sich auf die Diskussion von Modellen beschränkt, die mit einem modifizierten *BET*-Formalismus verträglich sein sollen, muß man alle Oberflächenstrukturen ausschließen, die eine zweidimensionale Kondensation ermöglichen könnten. Die einzige inhomogene Oberfläche, die diese Bedingung erfüllt, kann am besten als eine Überlagerung von mehreren verschiedenen diskontinuierlich inhomogenen Oberflächen beschrieben werden. Das bedeutet also lokalisierte Adsorption an Zentren, die in solcher Weise angeordnet sind, daß der mittlere Abstand, zumindest der gleichartigen Zentren, größer ist als die Reichweite der zwischenmolekularen Kräfte. Das Anziehungspotential der zwischen den Zentren liegenden Oberflächenregionen wird näherungsweise als vernachlässigbar klein angenommen. Wir nennen eine derartige Oberfläche eine diskontinuierlich inhomogene Oberfläche. Die diesem Modell entsprechende

Isotherme ist eine Überlagerung von mehreren modifizierten *BET*-Isothermen des Typs (4)[18, 19]:

$$n = \frac{1}{1 - K\,x} \sum_i \frac{n_{0,i}\, C_i\, x}{1 + C_i\, x - K\, x} \tag{6}$$

mit $n_{0,i}$ = Zahl der Oberflächenzentren der i-ten Art.

Im Bereiche hoher Drucke, wenn $C_i\, x \gg 1 - K\, x$ (diese Bedingung ist in den meisten Fällen für relative Drucke von $x > 0{,}1$ erfüllt), ist n

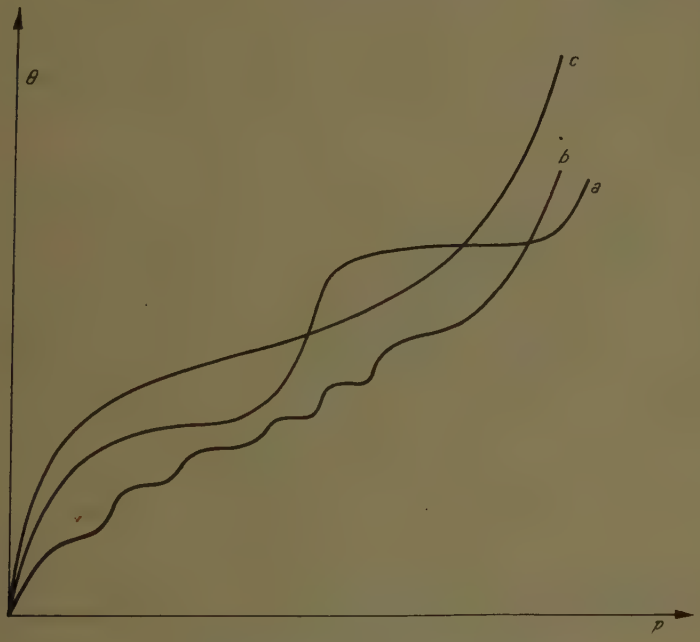


Abb. 1. Adsorptionsisothermen bei Stufenkondensation.

nahezu unabhängig von den C_i, welche sich im Zähler und Nenner ungefähr wegkürzen. Aus diesem Grunde können die C_i ohne großen Fehler durch eine einzige mittlere Affinitätskonstante $\bar{C}$ ersetzt werden. Dies ist eine mögliche Erklärung für den beträchtlichen Erfolg der *BET*-Theorie und verwandter Theorien bei der Bestimmung der adsorbierenden Oberfläche $n_0 = \sum_i n_{0,i}$. Es könnte jedoch die vereinfachende Einführung einer einzigen mittleren Affinitätskonstanten eine der Ursachen für die häufige Beobachtung sein, daß die aus Adsorptionsisothermen abgeleitete Oberflächengröße von der Temperatur und

[18] *E. Cremer* und *S. Flügge*, Z. physik. Chem., Abt. B **41**, 453 (1938).
[19] *E. Cremer* und *R. Grüner*, Z. physik. Chem. **196**, 319 (1951).

anderen Faktoren abhängt. Ganz allgemein darf man schließen, daß die paradoxe Veränderlichkeit der Oberflächengröße durch eine falsche Interpretation der Isotherme vorgetäuscht ist, aus der die Fläche abgeleitet wurde.

5. Stufenkondensation.

Bis jetzt haben wir nur solche Oberflächen studiert, die die Anwendung einer modifizierten *BET*-Theorie gestatten, das heißt also diskontinuierliche Oberflächen. Durch diese Einschränkung haben wir die große Zahl möglicher Oberflächen ausgeschlossen, auf denen zweidimensionale Kondensation stattfinden kann. Je nach der Struktur der Oberfläche kann die zugehörige Adsorptionsisotherme irgendwelche Formen von der Art der in Abb. 1 angegebenen Beispiele haben.

Der Typ *c*, bei dem keine scharfen, makroskopisch beobachtbaren Phasenübergänge festgestellt werden können, ist der interessanteste, da er nach *Halsey*[15] ziemlich häufig in der Natur verwirklicht ist. Die trotz zweidimensionaler Kondensation glatte Isotherme, die entweder verschwindend kleine oder gar keine Stufen enthält, erfordert eine Oberfläche, die wir kontinuierlich inhomogen nennen möchten. Entlang einer solchen Oberfläche verändert sich das Anziehungspotential nur so langsam, daß die Linien gleichen Potentials Flächen umranden, die noch sehr viele Zentren enthalten. Der Abstand zwischen den Zentren ist klein genug, um eine zweidimensionale Kondensation zu ermöglichen ($\bar{d} > d > d_0$; bei beweglicher Adsorption ist diese zusätzliche Bedingung nicht notwendig). Der Adsorptionsmechanismus auf einer kontinuierlich homogenen Oberfläche besteht in einer aufeinanderfolgenden, mehr oder weniger stufenweisen, zweidimensionalen Kondensation auf Gebieten gleichen Anziehungspotentials, die auf den stark adsorbierenden Regionen beginnt und auf den Flächen geringer Anziehungskraft endet. Bei Stufenkondensation sind die adsorbierten Moleküle nicht lose über die Oberfläche verteilt, sondern bilden zweidimensionale Pfützen und mehr oder weniger zusammenhängende Schichten, die als Unterlage für die allmählich aufwachsenden, höheren Schichten dienen.

Halsey zeigt, daß die allgemeine thermodynamische Beziehung

$$\frac{p}{p_0} = e^{\frac{\mu_L - \mu_{ad}}{kT}}, \tag{7}$$

(μ_{ad} = chemisches Potential der adsorbierten Phase) für diesen Adsorptionstyp zu einer außerordentlich leistungsfähigen Formel führt, wenn man die Beziehung

$$\frac{\mu_L - \mu_{ad}}{kT} = \frac{A}{\Theta^B} \tag{8}$$

einführt. Hierbei sind A und B charakteristische Konstanten des Systems.

Die Beziehung (8) ist nichts anderes als eine einfache, mathematische Formulierung des plausiblen Tatbestandes, daß die adsorbierte Phase mit steigender Adsorption der flüssigen Phase des Adsorbenden immer ähnlicher wird, bis der Unterschied schließlich ganz verschwindet. Dieses asymptotische Verschwinden des Unterschiedes zwischen adsorbierter und flüssiger Phase muß für alle Eigenschaften des Adsorbenden gelten und ist in Gl. (8) für das chemische Potential auf einfachste Weise formelmäßig zum Ausdruck gebracht.

Abschließend sei noch bemerkt, daß man die Kapillarkondensation formal genau so wie die Stufenkondensation behandeln kann, obwohl der Mechanismus etwas anders ist. Sie führt je nach Zahl, Größe und Verteilung der Kapillaren zu allen in Abb. 1 angegebenen Isothermentypen.

6. Das wahrscheinlichste Adsorptionsmodell.

In den vorangehenden Abschnitten dieser Untersuchung haben wir zwei ziemlich verschiedene Adsorptionsmechanismen behandelt, und zwar den *BET*-Mechanismus für diskontinuierliche und den *Halsey*-Mechanismus für kontinuierliche Oberflächen. Zum Abschluß wollen wir nun untersuchen, welches dieser beiden Modelle besser mit den allgemein anerkannten Eigenschaften von Kristalloberflächen verträglich ist. Zu diesem Zwecke bringen wir die folgenden Tatsachen in Erinnerung. Die Oberfläche eines unendlich großen, idealen Kristalles ist per definitionem homogen, vorausgesetzt, daß die Elementarzelle nicht zu groß ist. In einem endlichen Kristall stellen die Kanten und Ecken Singularitäten dar, die unter Umständen als lokalisierte Zentren fungieren könnten. Die Zahl dieser Singularitäten kann in einem Pulver beträchtlich anwachsen, wenn die einzelnen Körner kleine und unregelmäßige Kristallite mit einer zerklüfteten Oberfläche sind. Wir nennen diese Singularitäten, einschließlich der Kapillaren, mechanische Gitterbaufehler. Außer diesen gibt es auch noch die thermischen Gitterbaufehler, z. B. leere oder vertauschte Gitterpunkte und besetzte Zwischengitterplätze, die ebenfalls die Rolle von lokalisierten Zentren spielen könnten. Sowohl die mechanischen als auch die thermischen Gitterbaufehler dürften höchstwahrscheinlich die Ausbildung einer diskontinuierlich inhomogenen Oberfläche bewirken, für die ein modifizierter *BET*-Mechanismus als Adsorptionsmodell zuständig sein könnte.

Diese Annahme birgt jedoch eine Schwierigkeit. Die Zahl der thermischen und mechanischen Singularitäten ist klein und kann normalerweise kaum mehr als einige Prozente der auf der Oberfläche vorhandenen Gitterpunkte betragen, falls sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet. Es kann daher nur ein kleiner Bruchteil der adsorbierten Moleküle entsprechend einem modifizierten *BET*-Mechanismus adsorbiert

werden. Auf der nahezu homogenen Oberfläche zwischen den Zentren sollte dagegen eine scharfe, makroskopisch beobachtbare zweidimensionale Kondensation stattfinden, die aber durch das Experiment ausgeschlossen wird. Diese Schwierigkeit läßt sich auf verschiedene Weise lösen.

Es handelt sich darum, das Auftreten von kontinuierlich inhomogenen Oberflächen zu begründen. Dazu bieten sich mehrere Möglichkeiten an. Die wichtigste erscheint uns die Annahme zu sein, daß die Oberfläche der Pulverkörner zahlreiche, verschieden indizierte Netzebenen enthält, die ähnlich wie bei *Kossel*s Kugelkristallen oder bei erstarrten Tropfen kontinuierlich ineinander übergehen und so eine kontinuierliche Inhomogenität des Adsorptionspotentials bewirken könnten. Thermische und mechanische Singularitäten könnten natürlich nach wie vor auf derartigen, kontinuierlich inhomogenen Oberflächen auftreten. Diese thermischen und mechanischen Gitterbaufehler könnten außerdem eine weitreichende Störung der umgebenden Kristallfläche nach sich ziehen, was ebenfalls eine kontinuierliche Inhomogenität der Oberfläche erzeugen würde. Als weitere Ursachen für kontinuierliche Schwankungen des Oberflächenpotentials könnte man die Veränderung der Oberfläche durch die adsorbierten Moleküle und die Vorgeschichte des Adsorbens in Betracht ziehen. Es könnte sich z. B. die Oberfläche als Folge einer Vorerhitzung in einem eingefrorenen Nichtgleichgewichtszustand mit beliebig vielen Gitterbaufehlern befinden, die nach *Cremer*[6] wahrscheinlich einer *Boltzmann*-Verteilung gehorchen. Es wäre aber auch zu erwägen, ob nicht eine Kristalloberfläche durch die vorhergehende Berührung mit Fremdgasen zu einer höchst komplizierten Mischphase wird, die auch im thermischen Gleichgewicht den Typus einer kontinuierlich inhomogenen Oberfläche hat.

Aus allen diesen Überlegungen folgt als wahrscheinlichstes Oberflächenmodell für die Mehrschichtenadsorption eine diskontinuierliche Verteilung von lokalisierten Zentren verschiedenster Art über eine kontinuierlich inhomogene Oberfläche. Dieses Modell enthält das *BET*-Modell mit nur einer Art von lose angeordneten Zentren und die reine Stufenkondensation als Grenzfälle. Die Zwischentypen könnten als Stufenkondensation interpretiert werden, bei der die lokalisierten Zentren als Kondensationskeime wirken. Da sowohl der *BET*-Mechanismus als auch die Stufenkondensation zu den gleichen Isothermenformen führen können, ist es im Einzelfall unmöglich, aus den Experimenten auf den Anteil der beiden Mechanismen an der beobachteten Adsorption zu schließen. Der ursprüngliche, unmodifizierte *BET*-Mechanismus wird jedoch durch die Messungen der differentiellen Adsorptionswärmen ausgeschlossen, die nicht einmal in jenen Fällen mit den Vorhersagen der Theorie übereinstimmen, bei denen die Form der Isotherme bis zu hohen Drucken gut durch die *BET*-Formel beschrieben wird.

Zusammenfassung.

Bei hohen Drucken wird die Form der Adsorptionsisotherme vor allem durch die zwischen den adsorbierten Molekülen wirkenden zwischenmolekularen Kräfte bestimmt, wobei die Wirkungsweise dieser Kräfte stark von der Struktur der Oberfläche abhängt. Der Effekt der zwischenmolekularen Kräfte wird zunächst für den Fall der homogenen Einschichtenadsorption studiert. Es werden Definitionen für kontinuierlich und diskontinuierlich homogene Oberflächen gegeben und Formeln für bewegliche und lokalisierte Adsorption diskutiert; es ergibt sich, daß im subkritischen Temperaturbereich auf kontinuierlich homogenen Oberflächen fast immer eine scharfe, makroskopisch beobachtbare, zweidimensionale Kondensation stattfinden sollte. Daraus folgt, daß der *BET*-Formalismus nur auf diskontinuierliche Oberflächen angewendet werden kann. Es zeigt sich, daß für diese letzteren Oberflächen die meisten jener inneren Widersprüche der *BET*-Theorie, die vor allem von *Halsey* kritisiert wurden, wegfallen. Trotzdem erweist sich eine Verbesserung der *BET*-Theorie als notwendig, um eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen. Dazu wird zunächst die vereinfachende Annahme der *BET*-Theorie aufgegeben, derzufolge das chemische Potential der in höheren Schichten adsorbierten Moleküle konstant und gleich dem chemischen Potential der Moleküle im flüssigen Adsorbenden ist. Das führt unter anderen Möglichkeiten als Grenzfall zu *Hüttig*s Formel. Schließlich wird die Theorie für den Fall inhomogener Oberflächen erweitert. Man erhält bei diskontinuierlichen Oberflächen die von *Cremer* eingeführte Überlagerung mehrerer modifizierter *BET*-Isothermen und bei kontinuierlichen Oberflächen *Halsey*s Stufenkondensation. Zum Abschluß wird die Verträglichkeit der verschiedenen Adsorptionsmodelle mit den allgemein anerkannten Eigenschaften von Kristalloberflächen untersucht.

Tränkwerkstoffe aus Eisen und Kupfer*.

Von

A. Vidmajer.

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz und den Forschungslaboratorien des Metallwerkes Plansee, Reutte/Tirol.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

1. Einleitung.

Der wissenschaftlichen Forschung ist von seiten der Technik durch die Entwicklung der sogenannten *Tränkwerkstoffe* oder *Tränklegierungen* ein neues großes Arbeitsgebiet erschlossen worden. Es handelt sich bei diesen um Stoffe, die eine Mittelstellung zwischen Legierungen und Gemischen einnehmen, und die Eigenschaften aufweisen, die weder den Komponenten zukommen noch aus einer Mischung der Komponenten schlechthin zu erwarten wären. So ist beispielsweise eine Eisen-Kupfer-Tränklegierung nicht nur härter als die Ausgangsstoffe, sondern sie kann die Härte des Stahls erreichen. Die Betrachtung eines solchen Tränkwerkstoffes im Mikroskop zeigt im groben Gefüge oft das Bild eines feinen Konglomerats; die niedriger schmelzende Komponente bildet das Einbettungsmittel für die höher schmelzende. Die Dispersität kann innerhalb recht großer Grenzen schwanken, ist aber für technische Produkte fast immer von derselben Größenordnung. *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*[1] definieren die Tränkkörper im weiteren Sinn als Sinterlegierungen, die durch mehr oder weniger vollständiges Ausfüllen der Hohlräume eines porösen Preß- oder Sinterkörpers durch eine metallische Schmelze erzeugt werden. Es ist das also eine Möglichkeit, *Pseudolegierungen* zu erhalten, die auf dem Schmelzwege wegen zu geringer Mischbarkeit der

* Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1] *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Berg- u. Hüttenmänn. Mh. montan. Hochschule Leoben **94**, 284 (1949).

flüssigen Komponenten nicht zugänglich sind. Abgesehen von diesen bedeutenden Aspekten der Herstellung von Sonderwerkstoffen, bietet die Tränktechnik noch die immerhin erwähnenswerte Möglichkeit, die Vorteile der Sintermetallurgie, schwierige Fertigformteile ohne spanabhebende Bearbeitung durch Pressen von Pulvern und Sintern herzustellen, mit dem großen Vorteil der Gußmetallurgie, weitgehend kompakte Körper hervorzubringen, zu paaren.

Die Erzeugung und Verwendung von Tränkwerkstoffen gehören schon seit Jahren in den Besitzstand der modernen Technik. Es bilden die Methoden zur Darstellung solcher Stoffe ein wesentliches Kapitel der Pulvermetallurgie. — Entwicklungsmäßig liegen die ersten Anfänge dieser Verfahrenstechnik relativ weit zurück. Zum ersten Male beschreibt *H. Leiser*[2] die Herstellung von Tränklegierungen aus Eisen und Kupfer in seinem Pionierpatent aus dem Jahre 1914. Von dieser Zeit an läuft die Entwicklung langsam, aber kontinuierlich weiter. Arbeiten in dieser Richtung finden ihren Niederschlag in einer Reihe von Patenten und in verschiedenen Veröffentlichungen in Fachzeitschriften. Nach dem Kriege werden Tränkprobleme häufiger in der Literatur behandelt. *C. G. Goetzel*[3] veröffentlicht „Infiltration Studies" an reinen Eisen- und Kupferpulvern. Etwa um dieselbe Zeit berichten *E. S. Kopecky*[4] und *F. P. Peters*[5], beide unter dem Titel „Cemented Steels", über Eisen-Kupfer-Tränklegierungen, die sich durch hervorragende mechanische Eigenschaften auszeichnen. *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*[6] geben einen ausführlichen Überblick über die geschichtliche Entwicklung der Tränkwerkstoffe, über deren Verwendbarkeit und über die verschiedenen Möglichkeiten zur Herstellung solcher Produkte, ebenso auch über den Anwendbarkeitsbereich und die Grenzen der Tränkverfahren. *G. Stern* und *J. A. Gerzina*[7] behandeln die Kupfertränkung von Eisenskeletten, wobei ein so hochwertiger Werkstoff erhalten wird, daß er zum Bau von Turbinenschaufeln verwendet werden kann. — Zur Theorie der pulvermetallurgischen Tränkverfahren liegen zwei Beiträge von *P. Schwarzkopf*[8,9] vor. Der jüngste Stand der Entwicklung sowohl in theoretischer als auch praktischer Richtung wird von *G. F. Hüttig* und *R. Kieffer*[10] ausführlich dargestellt.

---

[2] D. R. P. 300699 vom 18. 8. 1914, ausg. 3. 4. 1922.
[3] *C. G. Goetzel*, Powder Met. Bull. **1**, 37 (1946).
[4] *E. S. Kopecky*, Iron Age **157**, 50 (1946).
[5] *F. P. Peters*, Materials Methods **23**, 987 (1946).
[6] *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, loc. cit. Anm. 1.
[7] *G. Stern* und *J. A. Gerzina*, Iron Age **1950**, 74.
[8] *P. Schwarzkopf*, Z. anorg. allg. Chem. **262**, 218 (1950).
[9] *P. Schwarzkopf*, Metal Progr. **1950**, 64.
[10] *G. F. Hüttig* und *R. Kieffer*, Angew. Chem. **64**, 41 (1952).

2. Problemstellung.

Bei Tränkwerkstoffen bilden die Komponenten ein disperses System, dessen Eigenschaftswerte nicht nur von der quantitativen Verteilung der Komponenten, sondern auch von der qualitativen, also von der gegenseitigen Lagerung abhängig sind. Die Industrie hat auf diesem Gebiete schon umfangreiche Erfahrungen gesammelt, die der reinen Forschung, welche die Aufklärung dieser dispersen Mehrstoffsysteme grundlagenmäßig zum Ziele hat, sehr zustatten kommen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem experimentellen Studium einiger Faktoren, von denen angenommen werden muß, daß sie die Eigenschaftswerte des dem dispersen System angehörigen Körpers mitbestimmen. Die Zielsetzung ist hier nicht schwerpunktmäßig auf die Darstellung besonders hochwertiger und nachvergüteter Produkte ausgerichtet, sondern es sollen an Hand eines möglichst vielseitigen und verläßlichen Untersuchungsmaterials die Zusammenhänge zwischen der Vorgeschichte, dem Aufbau und den Eigenschaften der Ausgangsmaterialien und den Eigenschaften der daraus erhaltenen Tränkkörper aufgezeigt werden.

Als Herstellungsverfahren wird die „Auflagetränkung", eine der gebräuchlichsten Tränkmethoden, verwendet. Aus Metallpulvern werden poröse „Skelettkörper" gepreßt, die entweder unmittelbar nach dem Pressen oder nach einer vorangegangenen Sinterung durch Auflegen einer zur vollständigen Ausfüllung der Poren gerade hinreichenden Menge des Tränkmetalls (beispielsweise in Blechform), das einen tieferen Schmelzpunkt als der Skelettkörper haben muß, einer Wärmebehandlung wenig oberhalb des Schmelzpunktes des Tränkmetalls unterzogen werden. Dabei wird das flüssige Metall von dem porösen Skelett vollständig aufgesaugt[11].

Hält man die Tränkbedingungen konstant, was für die zu beschreibenden Untersuchungen zutrifft, so sind die für die Tränkkörper eigenschaftsbestimmenden Faktoren durch die Verschiedenheiten der Skelettkörper gegeben. Zur Charakterisierung der letzteren seien die Unterschiede in den zu ihrer Herstellung herangezogenen Pulvern, die verschiedenen Preßdrücke, die Sintertemperaturen und die Sinterdauer einerseits sowie die Angaben der Eigenschaftswerte für die Dichte, die elektrische Leitfähigkeit, die Härte und die Zerreißfestigkeit anderseits herangezogen. Nach erfolgter Tränkung sollen an den erhaltenen Tränklingen wieder die vier genannten Eigenschaftswerte bestimmt werden. Darüber hinaus ist die Einwirkung der durch die Tränkung bedingten Wärmebehandlung

[11] Eine eingehende Darstellung über den Tränkmechanismus ist in Vorbereitung und wird demnächst publiziert werden.

der Skelettkörper an Blindproben ohne Kupferauflage zu prüfen, um auch über die Einflüsse dieser Nachsinterung der Skelette Aussagen zu erhalten.

3. Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterialien wurden zur Herstellung der Skelettkörper zwei verschiedene Siebfraktionen von frisch reduziertem Hametag-Eisenpulver hoher Reinheit (0,02% C, 0,5% Mn) verwendet, die im nachfolgenden immer als „feines Pulver", enthaltend die Korngrößen von 0,06 bis 0,15 mm ⌀, und als „grobes Pulver", enthaltend die Korngrößen von 0,15 bis 0,35 mm ⌀, bezeichnet werden. Aus den Pulvern wurden bei Preßdrücken von 1, 2, 4 und 6 t/qcm Preßlinge hergestellt, die sowohl ungesintert als auch nach einer 3stündigen Sinterung bei 700, 850, 1000, 1150 und 1260° C der Auflagetränkung unterworfen wurden. Als Probenform wurde im Hinblick auf die beabsichtigten Untersuchungen die eines hantelförmigen Flachzerreißstabes gewählt. — Ein ausführlicher Bericht über die Herstellung und die Eigenschaften von mit diesen Skelettkörpern identischem Untersuchungsmaterial wurde an dieser Stelle kürzlich von *G. F. Hüttig* und dem Verfasser gegeben[12].

Als Tränkmetall diente raffiniertes Elektrolytkupfer in Form von Blechen verschiedener Stärke. Die Bleche wurden, in geeigneter Weise zurechtgeschnitten, in einer dem Porenvolumen der Skelettkörper äquivalenten Menge auf dieselben aufgelegt und mit dünnen Molybdändrähten festgebunden. Die Tränkung selbst geschah durch eine 1-stündige Wärmebehandlung bei 1200° C, gleichzeitig mit der Nachsinterung der Blindproben.

Sowohl die Sinterung der Preßlinge als auch die Tränkung der Skelettkörper erfolgte in einem in der Pulvermetallurgie gebräuchlichen Durchsatzofen[13]. Die Proben wurden, eingebettet in Aluminiumoxyd, in Eisenschiffchen verpackt, die mit einem etwas größeren Eisenschiffchen bedeckt wurden, wonach das ganze wieder mit Aluminiumoxydzwischenlagen in Transportschiffchen aus Graphit eingestellt und so durch den Durchsatzofen geschoben wurde. Die Verweilzeiten in der heißen Zone betrugen bei der Sinterung 3 Stdn. und bei der Tränkung 1 Std. Bei allen Operationen bei erhöhter Temperatur wurde in Schutzgasatmosphäre gearbeitet. Als Schutzgas diente reiner getrockneter Wasserstoff mit einem Restwassergehalt unter 1 mg/l. Eine noch stärkere Trocknung würde sich ungünstig auswirken, da dann infolge Wechselwirkung mit den C der Graphitschiffchen eine zu starke Aufkohlung der Proben stattfinden würde. — Nach dem Abkühlen auf Zimmertemp. wurden in bekannter Weise die Bestimmungen der Dichte, der elektrischen Leitfähigkeit (Gleichstrom), der Härte (Pyramidenhärte nach *Vickers*) und der Zerreißfestigkeit vorgenommen[14].

4. Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 1, 2 und 3 wiedergegeben. Die Tabelle 1 beschreibt *alle* gemessenen Eigenschaftswerte der aus dem feinen Pulver, die Tabelle 2 diejenigen der aus dem groben

---

[12] *G. F. Hüttig* und *A. Vidmajer*, Mh. Chem. **83**, 365 (1952).
[13] *R. Kieffer* und *B. Natter*, Radex-Rundschau **1948**, 49.
[14] *G. F. Hüttig* und *A. Vidmajer*, loc. cit. Anm. 12.

Tabelle 1. Die Eigenschaften der Skelettkörper, Blindproben und Tränkkörper bei Verwendung des feinen Pulvers als Ausgangsmaterial.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
3 Stunden gesintert bzw. vorgesintert bei ... °C	Preßdruck in t/qcm												
	1			2			4			6			
	Skelettkörper	Blindproben	Tränkkörper	Skelettkörper	Blindproben	Tränkkörper	Skelettkörper	Blindproben	Tränkkörper	Skelettkörper	Blindproben	Tränkkörper	
20	4,40	—	7,08	5,25	—	7,32	6,17	—	7,62	6,71	—	7,56	D
	0,0018	1,95	8,92	0,0145	2,89	8,58	0,0503	4,93	7,25	0,151	5,76	7,93	L
	14,0	21,0	92,2	23,7	32,7	149,0	51,5	49,1	123,0	81,4	68,6	168,0	H
	—	—	1340	60	—	1570	80	—	1620	90	—	1690	Z
700	4,47	—	7,03	5,19	—	7,34	6,20	—	7,92	6,71	—	7,66	D
	1,54	2,0	9,54	2,81	3,06	9,79	5,17	4,58	8,45	6,40	5,67	7,07	L
	14,7	19,5	103,0	23,5	27,7	152,0	37,0	64,2	190,0	50,3	80,2	163,0	H
	95	—	1590	217	—	1590	485	—	1860	710	—	1600	Z
850	4,30	—	7,51	5,30	—	7,81	6,25	—	7,56	6,78	—	7,70	D
	2,17	1,93	9,03	3,66	2,42	9,29	5,64	4,75	7,77	6,70	5,94	7,96	L
	11,5	22,9	123,0	19,1	42,0	184,0	35,8	58,0	160,0	53,6	81,6	190,0	H
	168	—	1710	315	—	1600	653	—	1760	883	—	1505	Z
1000	4,54	—	7,74	5,26	—	7,53	6,26	—	7,40	6,88	—	7,52	D
	2,31	2,29	7,77	3,62	3,03	9,39	5,21	4,69	7,71	6,57	5,80	7,32	L
	13,3	29,1	115,0	20,7	28,6	172,0	36,5	61,9	188,0	55,8	77,6	184,0	H
	195	—	1480	390	—	1740	680	—	1615	1035	—	1690	Z
1150	4,58	—	7,99	5,31	—	7,75	6,26	—	7,62	6,90	—	7,58	D
	2,37	2,87	9,77	3,59	3,01	8,53	5,10	4,80	7,34	6,13	5,67	6,85	L
	15,9	22,7	181,0	21,9	26,2	148,0	37,7	65,7	184,0	59,0	77,9	206,0	H
	280	—	1620	445	—	1560	795	—	1700	1190	—	1720	Z
1260	4,62	—	8,11	5,37	—	7,63	6,33	—	7,62	6,86	—	7,64	D
	2,34	2,26	10,15	3,57	3,36	7,51	4,87	4,64	7,57	5,73	5,46	6,45	L
	17,4	26,2	165,0	26,6	56,4	170,0	42,7	71,7	203,0	62,8	115,0	219,0	H
	303	—	1680	498	—	1650	920	—	1690	1258	—	1660	Z

Tabelle 2. Die Eigenschaften der Skelettkörper, [illegible] groben Pulvers als Ausgangsmaterial.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
3 Stunden gesintert bzw. vorgesintert bei ... °C	Preßdruck in t/qcm												
	1			2			4			6			
	Skelettkörper	Blindproben	Tränkkörper	Skelettkörper	Blindproben	Tränkkörper	Skelettkörper	Blindproben	Tränkkörper	Skelettkörper	Blindproben	Tränkkörper	
20	4,72	—	7,03	5,28	—	7,61	6,33	—	7,44	6,94	—	7,60	D
	0,0015	1,79	8,47	0,0111	2,82	8,94	0,0666	4,78	8,07	0,163	5,99	7,88	L
	11,2	33,0	110,0	18,5	29,5	114,0	48,4	55,3	168,0	78,1	81,4	143,0	H
	—	—	1360	—	—	1625	—	—	1570	88	—	1570	Z
700	4,58	—	7,37	5,36	—	7,34	6,35	—	7,35	6,94	—	7,65	D
	1,19	1,77	9,90	2,21	2,74	8,81	4,80	4,70	7,72	6,41	6,07	7,92	L
	11,7	18,6	100,0	21,4	24,2	132,0	32,7	71,9	149,0	48,8	66,1	180,0	H
	85	—	1500	120	—	1555	320	—	1510	535	—	1700	Z
850	4,59	—	7,18	5,33	—	7,52	6,33	—	7,59	6,96	—	7,71	D
	2,07	2,99	8,79	3,24	3,11	8,25	5,52	4,71	8,09	6,91	6,07	8,01	L
	11,5	39,5	110,0	19,8	40,4	149,0	34,8	57,3	175,0	49,8	81,6	176,0	H
	119	—	1510	250	—	1600	538	—	1600	790	—	1615	Z
1000	4,62	—	7,35	5,32	—	7,38	6,34	—	7,67	6,92	—	7,81	D
	2,06	2,03	9,04	3,18	2,76	8,30	5,40	5,19	6,77	6,54	5,99	7,92	L
	11,9	26,2	152,0	21,9	40,4	152,0	36,4	94,0	162,0	50,3	80,2	207,0	H
	155	—	1610	273	—	1610	615	—	1720	810	—	1680	Z
1150	4,69	—	7,04	5,37	—	7,81	6,35	—	7,64	6,96	—	7,72	D
	2,11	2,14	9,42	3,07	3,08	8,37	4,78	4,55	7,41	6,12	5,72	7,18	L
	17,4	23,0	148,0	28,6	39,5	102,0	40,9	75,9	188,0	53,4	94,0	193,0	H
	240	—	1675	333	—	1600	710	—	1570	1020	—	1600	Z
1260	4,62	—	7,80	5,26	—	7,81	6,39	—	7,55	7,0	—	7,74	D
	2,10	1,95	9,93	3,18	2,94	8,80	4,63	4,55	6,93	5,92	5,83	6,52	L
	21,5	27,5	168,0	23,9	48,0	176,0	39,7	89,4	201,0	61,3	94,0	192,0	H
	255	—	1660	410	—	1700	740	—	1640	1060	—	1580	Z

Pulver hergestellten Proben. Die für beide Tabellen gleiche Anordnung gibt in der Spalte 1 die Sintertemperaturen der Preßlinge an (der Temperaturwert 20° C entspricht ungesinterten Proben), deren Eigenschaftswerte nach erfolgter Sinterung und Abkühlung auf Zimmertemp. in Abhängigkeit von den Preßdrücken in den Spalten 2, 5, 8 und 11 angegeben sind. Die Spalten 3, 6, 9 und 12 enthalten die Eigenschaftswerte derjenigen, bei den in Spalte 1 angegebenen Vorsintertemperaturen erhaltenen Skelettkörper, die als Blindproben unter den Temperaturbedingungen der Tränkung nachgesintert wurden. In den Spalten 4, 7, 10 und 13 sind die Eigenschaften der aus den verschiedenen Skelettkörpern erhaltenen Tränkkörper aufgezeichnet. Spalte 14 gibt die Eigenschaftsbezeichnungen der in den Tabellen enthaltenen Meßwerte, wobei D = Dichte, L = elektrische Leitfähigkeit ($\Omega^{-1}\,mm^{-2} \cdot m$), H_v = = *Vickers*-Härte (kg/qmm) und Z = Zerreißfestigkeit (kg/1 · 0,5 qcm) bedeuten. Die Wertangaben für die Zerreißfestigkeit beziehen sich auf den Stabquerschnitt von 1 cm · 0,5 cm. Für die Blindproben wurden Dichtemessungen wegen der praktischen Sintertemperaturunabhängigkeit der Dichte[15] nicht vorgenommen. Auch auf eine Bestimmung der Zerreißfestigkeit wurde für die Blindproben verzichtet. — Die Tabelle 3 enthält die Angaben über die Zusammensetzung der Proben. Wegen der Gleichheit der Atomvolumina von Eisen und Kupfer gelten diese Zahlenwerte gleichzeitig für die Skelettkörper und die Tränklinge, indem sie im einen Fall die Raumerfüllung und das Porenvolumen, im anderen den Atbruch Fe (obere Zahl) und den Atbruch Cu (untere Zahl) angeben.

Über die Genauigkeit der Meßwerte wurde schon — soweit es die Skelettkörper betrifft — berichtet[16]. Für die Blindproben treffen diese Angaben in gleicher Weise zu, während für die Tränkkörper die Reproduzierbarkeit der Messungen an verschiedenen Proben infolge von konstitutiven Einflüssen, Blähungserscheinungen usw. sich etwa um den Faktor 2—3 verschlechtert.

5. Auswertung.

Zum besseren Verständnis der im folgenden zu beurteilenden Zusammenhänge ist es notwendig, gewisse Erscheinungen zu beschreiben, die aus den Tabellen nur schwer ersichtlich sind oder sich unmittelbar in diesen überhaupt nicht ausdrücken. Ebenso werden die kürzlich beschriebenen Beobachtungen an Sinterkörpern vorausgesetzt[17].

Die Skelettkörper sind als disperses System *Eisen-Luft* aufzufassen, wobei der einen Komponente die Rolle des Dispersionsmittels, der anderen

---

[15] Siehe auch *G. F. Hüttig* und *A. Vidmajer*, Mh. Chem. **83**, 368 (1952).
[16] *G. F. Hüttig* und *A. Vidmajer*, loc. cit. Anm. 12.
[17] *G. F. Hüttig* und *A. Vidmajer*, loc. cit. Anm. 12.

Tabelle 3. Mittelwerte der Raumerfüllung, zugleich Atbruch Fe (obere Zahl), und des Porenvolumens, zugleich Atbruch Cu (untere Zahl), in Abhängigkeit von Preßdruck und Vorsintertemperatur.

	3 Stunden gesintert bei ... °C	Preßdruck in to/qcm			
		1	2	4	6
Feines Pulver > 0,06 mm < 0,15 mm	20	0,560 0,440	0,668 0,332	0,786 0,214	0,854 0,146
	700	0,569 0,431	0,661 0,339	0,790 0,210	0,854 0,146
	850	0,547 0,453	0,675 0,325	0,796 0,204	0,864 0,136
	1000	0,578 0,422	0,669 0,331	0,797 0,203	0,876 0,124
	1150	0,583 0,417	0,675 0,325	0,797 0,203	0,878 0,122
	1260	0,588 0,412	0,683 0,317	0,806 0,194	0,874 0,126
Grobes Pulver > 0,15 mm < 0,35 mm	20	0,600 0,400	0,672 0,328	0,806 0,194	0,883 0,117
	700	0,583 0,417	0,682 0,318	0,808 0,192	0,883 0,117
	850	0,584 0,416	0,678 0,322	0,806 0,194	0,886 0,114
	1000	0,588 0,412	0,677 0,323	0,807 0,193	0,880 0,120
	1150	0,597 0,403	0,683 0,317	0,808 0,192	0,886 0,114
	1260	0,588 0,412	0,669 0,331	0,813 0,187	0,891 0,109

die des dispergierten Stoffes zukommt. Für den Fall eines lose geschütteten oder nur ganz schwach gepreßten Pulvers ist das Eisen der dispergierte Stoff. Mit zunehmendem Preßdruck und mit zunehmendem Sintergrad übernimmt das Eisen kontinuierlich die Rolle des Dispersionsmittels. Diese Tatsache ist für die theoretische Beurteilung von dispersen Systemen zu berücksichtigen. — Für das vorliegende Skelettkörpermaterial sind diese Grenzzustände in keinem Fall gegeben. Im beobachteten Bereich hat in Abhängigkeit von Preßdruck und Sinterung eine verschieden starke Vernetzung (Brückenbildung durch Verzahnung, Kaltverschweißung oder Sinterung) der Pulverteilchen stattgefunden,

wobei selbst bei den höchstgepreßten und -gesinterten Proben der Anteil an allseits geschlossenen (eingelagerten) Poren außerordentlich gering bleibt (2 bis 4%).

Zur Tränkung gelangten praktisch nur gesinterte Proben, da für die nicht vorgesinterten Skelette die Erhitzung auf die Tränktemperatur ja auch eine Sinterung darstellt (siehe Blindproben). In allen Fällen stehen die zu tränkenden Hohlräume nahezu zur Gänze untereinander in Verbindung, so daß eine vollständige Ausfüllung derselben mit dem Tränkmetall zu erwarten war. — Die mikroskopische Betrachtung der metallographischen Schliffe zeigte überraschenderweise die Eisenkörner stark abgerundet und in Kupfer eingebettet. Es werden bei der Tränkung offenbar die Brücken des Skelettkörpers wenigstens teilweise gelöst. Ebenfalls interessant ist, daß weder die eisenreiche (α-) noch die kupferreiche (ε-) Phase der Tränkkörper irgendwelche Ausscheidungen zeigen, sondern daß solche Ausscheidungen praktisch nur an den Phasengrenzflächen auftreten.

Während die Preßlinge durch die Sinterung keine Formveränderung erfuhren, also weder ein Schwinden noch Wachsen der Proben festgestellt werden konnte, zeigten die Tränkkörper zum Teil sehr beachtliche Quellungen und sogar auch Aufblähungen. Die Quellung war am stärksten für Tränkkörper aus nicht vorgesinterten und niedrig gepreßten Skeletten (Längenwachstum bis zu 3 bis 4%), am geringsten für hochgesinterte Proben, bei welchen ein Preßdruckeinfluß auf diese Erscheinung kaum noch wahrnehmbar ist (Längenwachstum zirka 1,5%). Feinpulvrige Skelettkörper ergeben zuweilen etwas stärkere Quellungen als grobpulvrige. Aufblähungen infolge der Tränkung konnten nur an mit 1 und 2 t/qcm gepreßten und nicht vorgesinterten Skeletten beobachtet werden. Das Restporenvolumen der Tränkkörper und auch deren Dichte stehen in engem Zusammenhang mit diesen Quellungserscheinungen.

In den folgenden Abb. 1 bis 6 sind die Eigenschaften der untersuchten Proben als Streufelder in Abhängigkeit von der Sinterung und dem Preßdruck aufgezeichnet. Dabei gilt allgemein für alle Abbildungen: Auf der Abszisse ist das Volumsverhältnis der Komponenten aufgetragen, für die Preßlinge, Skelettkörper und Blindproben ist das die Raumerfüllung bezogen auf Eisen. Es kommt der Wert 1 dem kompakten Eisen zu, der Wert 0 dem leeren Raum[18]. Für die Tränkkörper bedeutet dieselbe Teilung den Atbruch Fe (wegen der Gleichheit der Atomvolumina von Cu und Fe ist der Volumsanteil Eisen gleich dem Wert des Atbruchs Fe). Auf diese Weise ist es möglich, in einem Diagramm Skelettkörper und Tränkkörper vergleichend gegenüberzustellen. Für

[18] Raumerfüllung $= \frac{D}{D_0} = \frac{\text{gefundener Dichtewert}}{\text{Dichte des kompakten Fe}}$.

die elektrische Leitfähigkeit und die Härte mußte aus Platzgründen auf die gemeinsame Darstellung verzichtet werden. — Die Eigenschaftsstreufelder sind für feines und grobes Pulver getrennt angegeben. Für Proben aus feinem Pulver sind die Feldbegrenzungen strichliert, die Felder der Skelett- und Tränkkörper von links unten nach rechts oben, die der Blindproben horizontal schraffiert. Für Proben aus grobem Pulver sind die Begrenzungen voll ausgezogen, die Felder für Skelett- und Tränkkörper von rechts unten nach links oben, die der Blindproben vertikal schraffiert. Die Eigenschaftsfelder der Blindproben und Tränkkörper umfassen sämtliche Proben; die der Skelettkörper enthalten die Angaben über die gesinterten Preßlinge. Die Eigenschaften der ungesinterten Preßlinge sind für sich angegeben. — Dünn strichliert sind weiters diejenigen Eigenschaftswerte markiert, die bei rein additiver Eigenschaftsbildung für disperse Eisenkörper und Eisen-Kupfer-Mischkörper sich ergeben müßten. — Die verwendeten Abkürzungen bedeuten: P = Preßlinge, S = Skelettkörper, B = Blindproben, T = Tränkkörper, E = Eigenschaftsverlauf nach add. Mischungsregel für *Eisen-Luft*, E' = desgl. für *Eisen-Kupfer*.

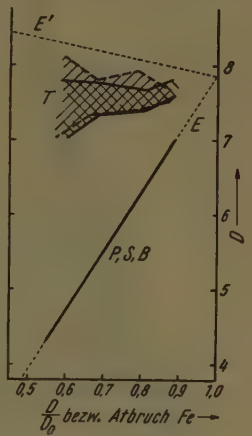


Abb. 1. Die Dichten der Preßlinge, Skelettkörper, Blindproben und Tränkkörper.

Die Abb. 1 enthält die Ergebnisse der Dichtemessungen; die Dichten der Preßlinge und Skelettkörper (wie auch selbstverständlich die der Blindproben) fallen als rein skalare Eigenschaft mit der additiven Kurve zusammen, das heißt sie kommen auf die Verbindungsgerade zwischen Vakuumdichte und Eisendichte zu liegen. Die Dichtewerte der Tränkkörper hingegen liegen sämtlich unterhalb der additiv errechenbaren Werte, was sich einmal — allerdings zum geringeren Teil — aus einer (α- und ε-) Mischkristall-Bildung, in der Hauptsache aber aus der mechanisch bedingten Probenquellung ergibt. Die Größe der Abweichungen ist abhängig sowohl von der Vorsintertemperatur der Skelette als auch von den aufgewendeten Preßdrücken und nimmt allgemein mit steigender Festigkeit der verwendeten Skelette ab. Der Korngrößeneinfluß ist dahin auszulegen, daß feines Pulver als Ausgangsmaterial Tränkkörper höherer Dichte zu geben vermag.

Die Verhältnisse für die elektrische Leitfähigkeit der ungetränkten Proben gibt die Abb. 2 wieder. Die ungesinterten Preßlinge zeigen eine erwartungsgemäß sehr niedrige Leitfähigkeit, aber — dies sei aus den Tabellen 1 und 2 abgelesen — durch den Preßdruck erfährt die Leitfähigkeit eine Veränderung, die über zwei volle Zehnerpotenzen geht;

der angewendete Preßdruck bestimmt den nach der Sinterung erreichten Leitfähigkeitswert *wesentlich* mit, wenn dies aus dem Diagramm auch nicht so deutlich hervortritt. Um das zu zeigen, wäre noch eine logarithmische Darstellung notwendig, die sich aber aus Raumgründen verbietet. Die Leitfähigkeiten der Skelettkörper und der Blindproben gehen relativ symbat, es bleibt aber noch deutlich zu erkennen, daß sich die beiden Felder überschneiden. Während für niedrig gepreßte Proben die zweite Sinterung die Leitfähigkeit erhöht, bewirkt sie für hochgepreßte Proben das Gegenteil. Die Ursachen für dieses Verhalten sind in der oberhalb etwa 850° C einsetzenden Aufkohlung der Proben zu suchen, worüber an dieser Stelle bereits diskutiert wurde[19]. Alle Leitfähigkeitswerte liegen erheblich unter den nach additiven Gesetzen zu erwartenden[20]. Der nicht sehr starke Ein-

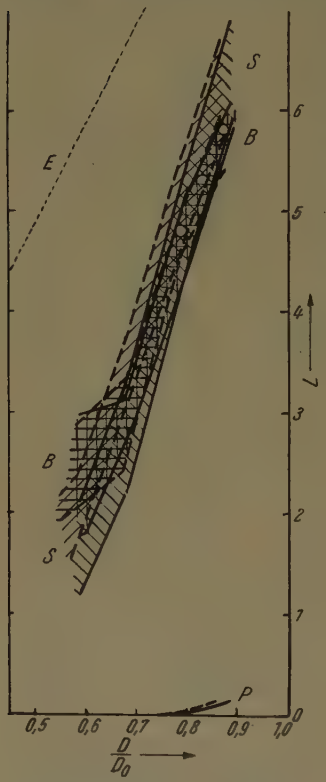


Abb. 2. Die elektrischen Leitfähigkeiten der Preßlinge, Skelettkörper und Blindproben.

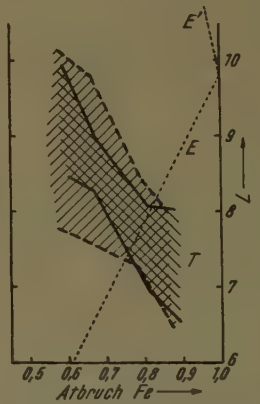


Abb. 3. Die elektrischen Leitfähigkeiten der Tränkkörper.

fluß der Pulverfeinheit tritt bei niedrigem Preßdruck zugunsten des feinen Pulvers deutlich hervor und verliert sich mit zunehmendem Preßdruck.

Die elektrische Leitfähigkeit der Tränkkörper (Abb. 3) liegt praktisch vollständig unterhalb der Leitfähigkeit des reinen Eisens. Es machten

[19] *G. F. Hüttig* und *A. Vidmajer*, loc. cit. Anm. 12.

[20] Eine vollständige Literaturangabe zu den in dieser Richtung bisher aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten ist gegeben bei: *G. F. Hüttig* und *A. Vidmajer*, Mh. Chem. **83**, 373 (1952).

sich hier starke konstitutive Einflüsse bemerkbar, die aber mit den allgemeinen Erfahrungen in dieser Richtung gut in Einklang stehen (niedrige Mischkristall-Leitfähigkeiten). Feinpulvrige Proben weisen einen sehr viel breiteren Eigenschaftsstreubereich auf als grobkörnige, auch ist für erstere der erreichbare oberste Eigenschaftswert höher gelegen. Die Abnahme der Tränkkörperleitfähigkeit mit steigendem Atbruch Fe bedarf wohl keiner Erläuterung.

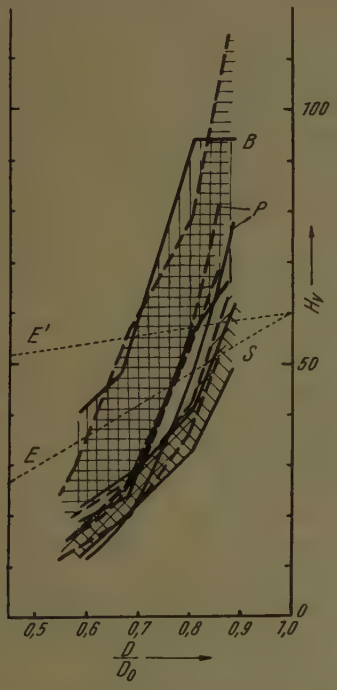


Abb. 4. Die Vickers-Härten der Preßlinge, Skelettkörper und Blindproben.

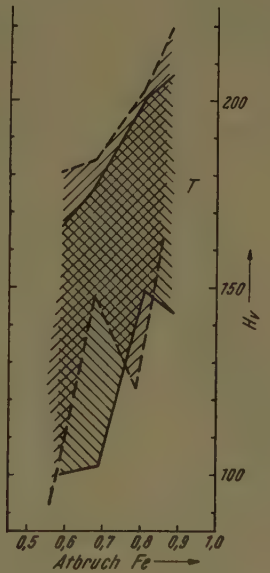


Abb. 5. Die Vickers-Härten der Tränkkörper.

In den Abb. 4 und 5 sind die *Vickers*-Härten des Probenmaterials angegeben. Die Preßlinge zeigen bei hohen Preßdrücken Härtewerte, die die Additivität weit übersteigen. Bei der Sinterung gehen diese hohen Werte infolge Kristallerholung[21] zurück und es ergibt sich der gezeigte Verlauf. Das Übersteigen der additiven Härtewerte beruht bei den Sinterlingen auf einer Aufkohlung während der Sinterung bei hohen Temperaturen. Für die überraschend hohen Härten der Blindproben fehlt bisher eine befriedigende Erklärung. Es dürften hier Aufkohlungserscheinungen in Verbindung mit der zweiten Wärmebehandlung (Dif-

[21] Siehe auch *W. Trzebiatowski*, Z. physik. Chem., Abt. B 24, 75 (1934).

fusionsglühen) in erster Linie die Träger dieses Effektes sein. Die Einflüsse einer stufenweisen Sinterung auf die Eigenschaften von Sinterkörpern bilden eine Fragestellung für sich — es bedarf dieses Gebiet noch eines eingehenden experimentellen Studiums, vor allem auch in Richtung auf die *Sinter-„Atmosphäre"*.

Die Härten der Tränkkörper erschließen einen sehr großen einstellbaren Eigenschaftsbereich, es tritt hier eine besonders starke Abhängigkeit von der Skelettkörpervorgeschichte zutage. Für die praktische Anwendung ist dieser Umstand von wesentlicher Bedeutung. Der Einfluß der Korngröße bleibt für diese Eigenschaft relativ gering; es bleibt allerdings zu berücksichtigen, daß es unmittelbar aneinandergrenzende Siebfraktionen sind, deren Einflüsse hier beobachtet wurden.

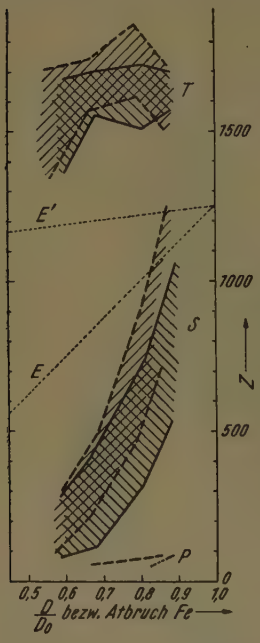


Abb. 6. Die Zerreißfestigkeiten der Preßlinge, Skelettkörper und Tränkkörper.

Die Zerreißfestigkeit, Abb. 6, ist, soweit es die Preßlinge und gesinterten Skelettkörper betrifft, sowohl stark von Sintertemperatur und Preßdruck abhängig, als auch liegt ein sehr starker Korngrößeneinfluß vor. Auf die Tränkkörper übertragen wird der Einfluß der Skelettkörpervorgeschichte nicht wie bei den Härtewerten verstärkt, sondern eher vermindert. Die feinpulvrigen Proben lassen in allen Fällen, wie dies auch bei den anderen beobachteten Eigenschaften der Fall war, deutlich höhere Eigenschaftswerte erreichen als die grobpulvrigen. Für die Zerreißfestigkeiten erklärt sich dies durch die größere Brückenzahl und auch durch einen verstärkten konstitutiven Einfluß, der sich aus der größeren Oberfläche des feinen Pulvers ergibt.

Überblickt man zusammenschauend diese Ergebnisse, so kann man qualitativ bereits Gesetzmäßigkeiten erkennen, etwa in der Art, wie sie beschreibend zu den Abbildungen angeführt wurden oder aus dem Kurvenverlauf abzulesen sind. Für eine Verallgemeinerung über den speziell betrachteten Fall hinaus ist das vorliegende experimentelle Material nicht ausreichend; in dieser Beziehung soll die vorliegende Arbeit nur ein erster Schritt sein, der für eine Vertiefung in diese Problematik die Fragestellung deutlicher abzugrenzen gestattet.

Bisher wurden in weiteren Arbeiten noch Fe-Cu-Verbundkörper untersucht, die auf dem Schmelzwege hergestellt wurden (also als Legierungen im eigentlichen Sinn anzusprechen sind), und solche, die

die Komponenten in außerordentlich feiner Verteilung enthalten[22]. Besonderes Interesse verdienen diese feinstdispersen Verbundkörper, zu deren Herstellung von einem gemeinsam gefällten Fe- und Cu-Oxalat ausgegangen wird. Durch Erhitzen in reduzierender Atmosphäre auf etwa 400 bis 500° C fällt ein submikroskopisch feinteiliges, hochpyrophores Eisen-Kupfer-Mischpulver an, das unter Beachtung des notwendigen Oxydationsschutzes verpreßt und dann gesintert wird. Neben dem technischen Interesse, das für solche weitgehend homogene, hochdisperse Verbundlegierungen besteht, bietet sich auch der Grundlagenforschung die Aussicht, den Einfluß des Dispersitätsgrades bis in Bereiche verfolgen zu können, in denen schon der Übergang vom Gemisch zur chemischen Verbindung zu erwarten ist.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der *Dr. Paul Schwarzkopf*-Stiftung durchgeführt, wofür hier besonders gedankt sei.

[22] *A. Vidmajer*, unveröffentlicht.

Versuche zur Synthese von Poly-ornithinen*.

III. Mitteilung über Peptide[1].

Von

F. Wessely, K. Schlögl und G. Korger.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

Im Rahmen von Arbeiten, welche die Darstellung von höhermolekularen Polypeptiden von α,ω-Diamino-monocarbonsäuren zum Ziele haben und über die später berichtet werden soll, befaßten wir uns auch mit Versuchen zur Synthese von Poly-ornithinen, wofür uns verschiedene substituierte Malonester sehr geeignet schienen.

Wie vor kurzer Zeit gezeigt werden konnte[2], sind Poly-lysine imstande, die Vermehrung von Tabakmosaikvirus zu hemmen. Die Autoren führen dies auf eine Reaktion des sauren Virus-Nucleoproteins mit dem stark basischen Peptid zurück und konnten diese Annahme auch in einer 2. Arbeit[3] erhärten. Diese biologisch interessante Tatsache der Virushemmung durch ein Polypeptid scheint also eher von der stark basischen Natur des Peptides, als von der Art der Peptidbausteine abzuhängen.

Unser Ziel ist es nun, Poly-amino-peptide darzustellen und deren biologische Wirksamkeit im oben erwähnten Sinne zu untersuchen.

Zunächst versuchten wir nun im Hinblick auf die konstitutionelle Ähnlichkeit mit dem Poly-lysin auf einem von den bisherigen prinzipiell verschiedenen Weg zu Poly-ornithinen zu gelangen. Es sei hier vorweggenommen, daß es uns auf den hier erwähnten Wegen nicht gelang, das gewünschte Produkt zu erhalten. Jedoch ergaben sich dabei einige

---

* Herrn Prof. Dr. *A. Skrabal* zum 75. Geburtstag gewidmet.

[1] II. Mitteilung: *K. Schlögl, F. Wessely* und *G. Korger*, Mh. Chem. **83**, 493 (1952).

[2] *M. A. Stahmann, L. H. Graf, E. L. Patterson, J. C. Walker* und *D. W. Watson*, J. biol. Chemistry **189**, 45 (1951).

[3] *W. C. Burger* und *M. A. Stahmann*, J. biol. Chemistry **193**, 13 (1951).

nicht uninteressante Ergebnisse, unter anderem auch eine Synthese des DL-Ornithins, über die wir jetzt schon berichten wollen.

Poly-DL-ornithine wurden ebenso wie höhermolekulare Peptide des Lysins, Arginins, der Glutamin- und Asparaginsäure durch Polymerisation der entsprechenden N-Carbonsäure-anhydride dargestellt[4]. Da die erwähnten Aminosäuren außer der für die Anhydridbildung notwendigen Carboxyl- und α-Aminogruppe noch zusätzlich funktionelle Gruppen tragen, ist es notwendig, diese, die bei der Anhydridbildung zu Störungen Anlaß geben bzw. diese überhaupt unmöglich machen, durch entsprechende Substituenten zu schützen. Diese müssen natürlich nach erfolgter Polymerisation aus dem Polypeptid leicht wieder abspaltbar sein.

Aminogruppen, wie sie im Ornithin vorliegen, wurden bisher durch die Carbobenzoxy-gruppe geschützt und diese aus dem Poly-(δ-N-cbzo-)-ornithin mit Wasserstoff unter Verwendung von PH_4J in Eisessig reduktiv entfernt, da die sonst übliche katalytische Reduktion hier versagte[5].

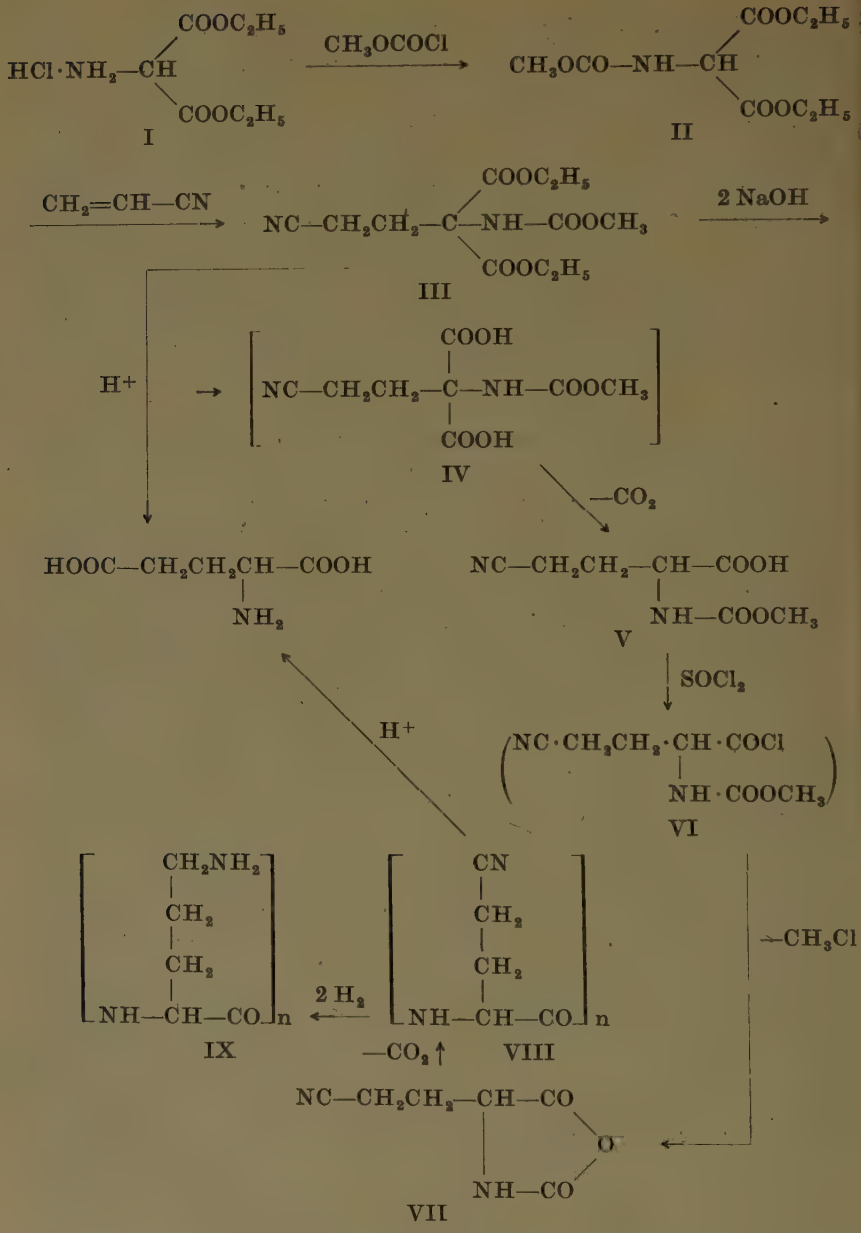
Unsere Absicht war es, zum Unterschied von den bisherigen Methoden, ein N-Carbonsäure-anhydrid mit einer solchen funktionellen Gruppe darzustellen, die die Bildung eines Anhydrids nicht behinderte, sich aber dann im Polymeren in die gewünschte Gruppierung des Ornithins überführen ließ. Hierfür schien das γ-Cyan-α-amino-n-buttersäure-N-carbonsäureanhydrid VII geeignet. Dieses wurde auf dem im folgenden gezeigten Weg dargestellt, sollte dann zur Poly-(γ-cyan-α-amino-buttersäure) VIII polymerisiert und diese dann zum Poly-ornithin IX reduziert werden.

Leider erwies sich aber dieser Weg aus den unten näher erwähnten Gründen prinzipiell nur bis zum Polymeren VIII gangbar.

Dazu wurde das Hydrochlorid des Aminomalonsäurediäthylesters I, den wir in ausgezeichneter Ausbeute durch katalytische Reduktion des Nitro-malonesters mit *Raney*-Nickel erhielten, in üblicher Weise mit Chlorkohlensäuremethylester acyliert und an den N-Carbomethoxy-malonester II Acrylsäurenitril in Gegenwart von Triton B angelagert. Die Struktur der dabei erhaltenen Verbindung III ließ sich leicht durch Verseifen mit konz. Salzsäure beweisen, wobei Glutaminsäure erhalten wurde. Die Verseifung von III mit 2 Mol äthanolischer NaOH in der Kälte lieferte nach dem Neutralisieren mit der berechneten Menge HCl unter spontaner CO_2-Abspaltung sofort die γ-Cyan-α-carbomethoxy-amino-n-buttersäure V. Diese Säure stellte ein Öl dar, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurde aber auf Grund der Analysendaten sowie des kristallisierten Reaktionsproduktes mit Phenacyl-

[4] *E. Katchalski*, Adv. Protein. Chem. **6**, 123 (1951).

[5] *E. Katchalski* und *P. Spitnik*, Nature (London) **164**, 1092 (1949); J. Amer. chem. Soc. **73**, 3992 (1951).



bromid eindeutig als die gewünschte Verbindung identifiziert. V wurde nun zur Darstellung des N-Carbonsäureanhydrids VII nach *Leuchs* bei 40° mit Thionylchlorid behandelt, wobei schon hier eine starke Ver-

färbung nach Rotbraun zu beobachten war, die sich beim anschließenden Erwärmen im Vakuum auf 60° noch beträchtlich verstärkte. Wohl ist die Dunkelfärbung der Reaktionsprodukte ein Nachteil, der der *Leuchs*schen Methode anhaftet, doch scheint die überaus starke Färbung in unserem Fall noch andere Gründe zu besitzen, die vielleicht in einer Reaktion der Cyangruppe mit dem primär gebildeten Säurechlorid zu suchen sein könnten.

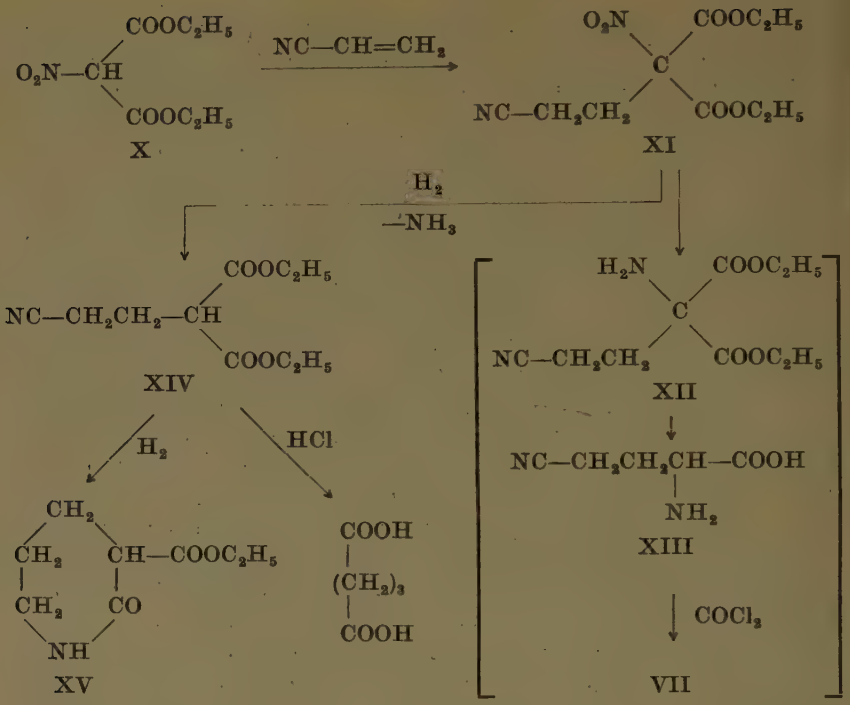
Aus der Reaktionsmischung konnte trotz vielfach aufgewendeter Mühe kein definiertes Produkt isoliert werden. Jedoch war festzustellen — wie aus quantitativen Bestimmungen der beim Erhitzen im Vakuum abgespaltenen CO_2-Menge hervorging —, daß darin das gewünschte Anhydrid VII zu etwa 70% enthalten war. Das Vorliegen von VII konnte überdies durch die positive Reaktion mit Anilin (CO_2-Entwicklung) sowie durch die Umsetzung des Rohproduktes mit Anilinpikrat bewiesen werden. Die Verwendung der Pikrate hat nach *F. Wessely*[6] den Zweck, die Bildung höhermolekularer Produkte zu verhindern, da die Pikrinsäure die im Laufe der Reaktion entstehenden basischen Gruppen, die zu Nebenreaktionen Anlaß geben können, absättigt und als Endprodukt das einfache Amidderivat, in unserem Fall also das Pikrat des γ-Cyan-α-amino-n-buttersäureanilids, stabilisiert.

VII erwies sich als überaus instabil und polymerisierte bei allen Versuchen zur Reinigung unter Bildung von dunkelbraunrot gefärbten Massen, die überdies hygroskopisch waren. Auch das Anhydrid zerfließt an der Luft schon nach kürzester Zeit unter CO_2-Entwicklung. Auf Grund der mitgeteilten Tatsachen verzichteten wir auf Versuche zur Hydrierung dieser Polymeren. Jedoch ergab die Hydrolyse mit konz. HCl nach entsprechender Reinigung des Hydrolysates papierchromatographisch nachweisbare Glutaminsäure.

Wenn die ungünstigen Begleiterscheinungen der *Leuchs*schen Methode der Grund für die unerfreulichen Eigenschaften des auf diesem Weg erhaltenen N-Carbonsäureanhydrids waren, dann mußte es möglich sein, durch Umsetzung der freien γ-Cyan-α-amino-n-buttersäure XIII mit Phosgen zu einem reineren Produkt zu gelangen. Die Darstellung der N-Carbonsäureanhydride erfolgt ja heute fast ausschließlich nach der Phosgenmethode, wobei man in guten Ausbeuten sehr reine Produkte erhält[7]. Zu diesem Zweck wollten wir den Cyanäthyl-nitromalonsäurediäthylester XI, der durch Cyanäthylierung des Nitromalonesters X leicht zugänglich war, unter milden Bedingungen zur Aminoverbindung XII reduzieren und diesen Ester durch Verseifung mit 2 Mol Alkali unter gleichzeitiger Decarboxylierung in die gewünschte Verbindung XIII überführen.

[6] *F. Wessely* und *M. John*, Mh. Chem. **48**, 1 (1927).

[7] Siehe z. B.: *D. Coleman*, J. chem. Soc. London **1950**, 3222.



Es zeigte sich aber, daß bei allen Versuchen zur Hydrierung von XI mit verschiedenen Katalysatoren, wie *Raney*-Nickel, Palladiummohr und Palladium-Tierkohle stets die Nitrogruppe als Ammoniak quantitativ aus dem Molekül abgespalten wurde. Dabei erhielten wir den bereits bekannten Cyanäthylmalonester XIV[8], der bisher nicht ganz leicht durch Cyanäthylierung von Malonester zugänglich war, da als Hauptprodukt stets Di-cyanäthyl-malonester entsteht.

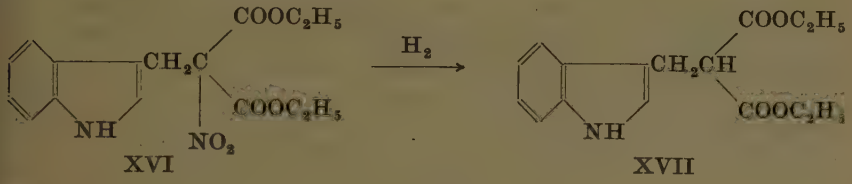
Diese Verbindung XIV, in der wir die intakte Cyangruppe quantitativ nachweisen konnten, wurde überdies durch Verseifung mit konz. HCl zur Glutarsäure identifiziert. In weiteren Versuchen, bei denen ein frisch bereitetes, aktives *Raney*-Nickel in größerer Menge angewendet worden war, ging die Wasserstoffaufnahme weiter, es wurde auch die Cyangruppe mithydriert und wir erhielten in ausgezeichneter Ausbeute das 3-Carbäthoxy-piperidon-2 XV, das bisher nur unter ziemlich energischen Bedingungen durch Druckhydrierung von XIV erhältlich war[9]. Wie bereits eingangs erwähnt, läßt sich dagegen der Nitromalonester X in

[8] *C. F. Koelsch*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 2458 (1943).

[9] *C. F. Koelsch*, loc. cit. — *N. F. Albertson* und *J. L. Fillman*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2818 (1949).

80%iger Ausbeute zum Aminomalonester hydrieren, ohne daß in diesem Fall eine Eliminierung der Nitrogruppe zu beobachten wäre.

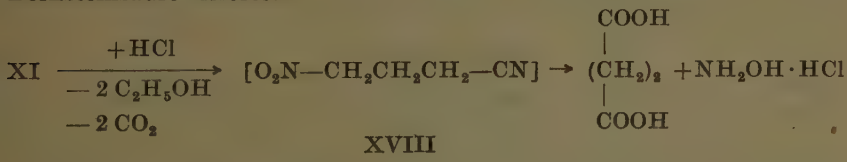
Die hier beobachtete Tatsache der Abspaltung der Nitrogruppe aus einem substituierten Nitromalonester durch katalytische Hydrierung steht im Einklang mit einem von *D. I. Weisblat* und *D. A. Lyttle*[10] erhaltenen Befund, nach welchem aus dem substituierten Nitromalonester XVI durch Hydrierung mit *Raney*-Nickel bei 100 Atm. und 100° die Verbindung XVII gebildet wurde.



XVI XVII

Es ist bemerkenswert, daß diese Eliminierung auch schon unter den von uns gewählten milden Bedingungen (1 Atm., 20°) sowie unter Verwendung verschiedener Katalysatoren glatt erfolgt.

Bei der Behandlung des Cyanäthylnitromalonesters XI mit konz. HCl in der Siedehitze erhielten wir in guter Ausbeute Bernsteinsäure und Hydroxylamin-chlorhydrat. Dieser Befund wird leicht durch die intermediäre Bildung des γ-Nitro-buttersäurenitrils XVIII erklärt, das bereits 1898 von *L. Henry*[11] erhalten worden war und dessen Hydrolyse mit konz. HCl unter Abspaltung von Hydroxylamin-chlorhydrat ebenfalls Bernsteinsäure lieferte.



XVIII

Wenn auch die bisherigen Versuche zur Darstellung eines Anhydrids mit einer funktionellen Gruppe, die nachher in eine Aminogruppe übergeführt werden kann, noch nicht von Erfolg begleitet waren, wollen wir doch, vor allem von den Verbindungen XI und XIV ausgehend, die Darstellung der gewünschten N-Carbonsäure-anhydride weiter untersuchen.

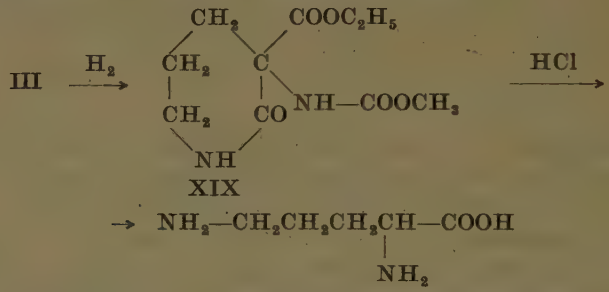
Abschließend wollen wir noch über eine Synthese von DL-Ornithin berichten, die im Zusammenhang mit den hier angestellten Versuchen durchgeführt wurde. Sie erfolgte in Anlehnung an die Ornithinsynthese

---

[10] J. Amer. chem. Soc. **71**, 3079 (1949).

[11] Bull. Acad. roy. Belg. (3) **36**, 149 (1898); Chem. Zbl. **1898 II**, 887.

von *N. F. Albertson* und *S. Archer*[12] und nimmt ihren Ausgang von dem oben beschriebenen Cyanäthyl-carbomethoxyamino-malonester III, während die genannten Autoren vom Cyanäthyl-acetylamino-malonester ausgingen. III haben wir mit *Raney*-Nickel unter Druck bei erhöhter Temperatur reduziert, wobei gleichzeitiger Ringschluß zum Piperidon XIX führte, wie aus den Analysendaten und dem Fehlen von basischen Eigenschaften der kristallisiert erhaltenen Verbindung hervorging. Aus XIX ließ sich durch Hydrolyse mit konz. HCl in 98%iger Ausbeute DL-Ornithin-monochlorhydrat gewinnen, das den richtigen Schmelzpunkt zeigte und überdies papierchromatographisch sowie durch die Überführung in DL-Ornithin-dipikrat eindeutig identifiziert wurde.



Wurde dagegen die γ-Cyan-α-carbomethoxyamino-buttersäure V der analogen Behandlung unterworfen, so konnten nur 30% Ornithin — isoliert als Dipikrat — gewonnen werden, während das Papierchromatogramm des Rohhydrolysats das Vorliegen einer Verunreinigung mit höherem R_F-Wert anzeigte, die nicht näher untersucht wurde.

Experimenteller Teil.

N-Carbomethoxy-amino-malonsäure-diäthylester (II).

30 g Aminomalonester-chlorhydrat wurden in 200 ml Wasser gelöst, 50 g Natriumhydrogenkarbonat (4 Mol) zugesetzt und unter Kühlen und kräftigem Schütteln mit 15 g Chlorkohlensäuremethylester (1,1 Mol) in 200 ml Chloroform portionenweise versetzt. Nach Beendigung der CO_2-Entwicklung wurde noch $^1/_2$ Std. bei Zimmertemp. geschüttelt, die Chloroformlösung abgetrennt, mit verd. Salzsäure und verd. Kaliumkarbonatlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und hierauf abgedampft. Der Rückstand kristallisierte auf Zusatz von Äther-Petroläther. Rohausbeute 32,8 g (99% d. Th.). Nach einmaligem Umlösen aus Äther-Petroläther 28,6 g (86% d. Th.). Schmp. 45 bis 47°.

$C_9H_{15}O_6N$. Ber. N 6,00. Gef. N 5,84.

C-(β-Cyanäthyl)-N-carbomethoxy-amino-malonsäurediäthylester (III).

10 g Carbomethoxyaminomalonester II haben wir zusammen mit 2,4 g Acrylsäurenitril (1,1 Mol) und 2 ml einer 40%igen wäßr. Lösung von Triton B

[12] J. Amer. chem. Soc. **67**, 2043 (1945).

in 20 ml absol. Äthanol 5 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt. Das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende gelbliche Öl wurde in Chloroform aufgenommen, mit verd. HCl und verd. K_2CO_3-Lösung gewaschen und der Abdampfrückstand im Kugelrohr bei 0,6 Torr und 165 bis 175° Luftbadtemp. destilliert. Ausbeute 9,2 g (74% d. Th.) farbloses Öl.

$C_{12}H_{18}O_6N_2$. Ber. N 9,78. Gef. N 9,62.

Ein Teil der Verbindung wurde mehrere Stdn. mit konz. HCl erhitzt. Das Papierchromatogramm des Abdampfrückstandes erwies das Vorliegen von Glutaminsäure.

γ-Cyan-α-carbomethoxyamino-n-buttersäure (V).

9,2 g Malonester III wurden in 90 ml Äthanol gelöst und mit 64 ml 1 n NaOH (2 Mol) 2 Tage bei Zimmertemp. verseift. Nach dem Ansäuern mit 1 n HCl, wobei eine CO_2-Entwicklung zu beobachten war, extrahierten wir die im Vak. vom Alkohol befreite Lösung im Apparat mit Äther. Ausbeute 6,0 g (100% d. Th.) zähes, farbloses Öl. Das Öl ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

$C_7H_{10}O_4N_2$. Ber. Äqu.-Gew. 186, OCH_3 16,69.

Gef. Äqu.-Gew. 188 (Titr.), OCH_3 17,05.

γ-Cyan-α-carbomethoxyamino-n-buttersäure-phenacylester.

0,4 g V und 0,11 g Na_2CO_3 in 2 ml Wasser erhitzten wir mit einer Lösung von 0,44 g Phenacylbromid in 6 ml Methanol 2 Stdn. am sied. Wasserbad. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser schied sich nach einiger Zeit 0,1 g eines Niederschlages ab, der aus Äthanol-Wasser umgelöst wurde. Nadeln. Schmp. 93 bis 95°.

$C_{15}H_{16}O_5N_2$. Ber. N 9,20. Gef. N 8,71.

γ-Cyan-α-amino-n-buttersäure-N-carbonsäureanhydrid (VII).

2 g V wurden mit 2,8 g Thionylchlorid 1 Std. auf 40 bis 50° erwärmt, wobei unter Gasentwicklung starke Verfärbung nach Rotbraun eintrat. Hierauf wurde bei 50 bis 60° im Vak. das überschüssige $SOCl_2$ entfernt und gleichzeitig der Ringschluß des intermediär gebildeten Säurechlorides VI zum Anhydrid VII bewirkt.

Es hinterblieb ein fester brauner Schaum, der mit Anilin starke CO_2-Entwicklung gab. Die Substanz war nur in Tetrahydrofuran und Pyridin leicht löslich und konnte aus keinem Lösungsmittel ohne Polymerisation umgelöst werden. Beim Stehen an der Luft zerfloß sie unter CO_2-Entwicklung. Sie zersetzte sich ab 65°.

Das Rohprodukt zeigte nach 1stündigem Erhitzen im Vak. bei 8 Torr einen Gewichtsverlust von 20,2%, das sind 71% des theor. zu erwartenden CO_2-Verlustes von 28,3%.

Poly-(γ-cyan-α-amino-n-buttersäure) (VIII).

Die Polymerisation des rohen Anhydrides VII wurde in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Tetrahydrofuran, Benzol und Aceton sowie Nitrobenzol in der Wärme durchgeführt. Sie ergab ebenso wie die Polymerisation bei Zimmertemp. unter Wasserzusatz nur stark rotbraun gefärbte Polymere,

die stark hygroskopisch waren und sich beim Trocknen über H_2SO_4 nach Dunkelgrün verfärbten.

Sie ließen sich ebensowenig wie das Anhydrid reinigen. Hydrolyse mit konz. HCl durch mehrere Stunden, anschließendes Abdampfen im Vak. und Reinigung des Rohhydrolysats mit Tierkohle zeigte im Papierchromatogramm ausschließlich Glutaminsäure.

Pikrat des γ-Cyan-α-amino-n-buttersäure-anilids.

0,3 g des oben erwähnten N-Carbonsäureanhydrids erhitzten wir mit 0,62 g Anilinpikrat (1 Mol) in 8 ml Essigester 30 Min. am siedenden Wasserbad und dampften nach dem Abfiltrieren der ausgeschiedenen Polymeren die dunkel gefärbte Lösung im Vak. zur Trockene. Aus dem schmierigen Rückstand ließ sich durch mehrmalige Behandlung mit wäßr. Äthanol unter Zusatz von Tierkohle das Anilid-pikrat in Form gelber Nadeln vom Schmp. 258 bis 260° (Zers.) isolieren.

$C_{11}H_{13}ON_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 19,44. Gef. N 19,30.

(β-Cyanäthyl)-nitromalonsäure-diäthylester (XI).

10 g Nitromalonester[13] wurden zusammen mit 3 g Acrylsäurenitril (1,1 Mol) und 1,5 ml einer 40%igen wäßr. Lösung von Triton B in 20 ml absol. Äthanol 5 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt, wobei sich die Lösung nach Rotbraun verfärbte. Die Aufarbeitung erfolgte, wie beim Cyanäthyl-carbomethoxyamino-malonester III beschrieben. Gelbliches Öl. $Sdp._{0,4}$ 145 bis 155° (Luftbadtemp.). Ausbeute 9,0 g (69% d. Th.).

$C_{10}H_{14}O_6N_2$. Ber. N 10,83, OC_2H_5 34,88. Gef. N 10,55, OC_2H_5 35,17.

Cyanäthyl-malonsäurediäthylester (XIV).

Die Hydrierung von XI wurde mit *Raney*-Ni, Pd-Mohr und Pd-Tierkohle in Äthanol durchgeführt. In allen Fällen erhielten wir nach der üblichen Aufarbeitung 65 bis 75% d. Th. an Cyanäthylmalonester als schwach gelbliches Öl, das im Kugelrohr bei 0,05 Torr und einer Badtemp. von 95 bis 100° überging.

$C_{10}H_{15}O_4N$. Ber. CN 12,2. Gef. CN 11,6.

Zur Identifizierung wurden 0,14 g mit 10 ml konz. HCl 4 Stdn. zum Sieden erhitzt und der Abdampfrückstand, der im Papierchromatogramm keine Spur von Glutaminsäure zeigte, zur Isolierung der Glutarsäure mehrfach mit Äther ausgekocht. Ausbeute 0,08 g (92% d. Th.) an Glutarsäure, die im Mischschmp. mit einer authentischen Probe keine Depression gab. Zur Bestimmung des bei der Hydrierung abgespaltenen Ammoniaks wurde ein aliquoter Teil der äthanol. Lösung mit HCl versetzt, im Vak. eingedampft und das Ammoniumchlorid in einer Ausbeute von 70% d. Th. nach entsprechender Abtrennung vom Cyanäthylmalonester isoliert.

3-Carbäthoxy-piperidon-2 (XV).

Wurde die Hydrierung von XI mit einer größeren Menge eines frisch bereiteten *Raney*-Nickels durchgeführt, dann verlief die Wasserstoffaufnahme sehr rasch — so war bei einem Ansatz von 2 g XI die Hydrierung nach 4 Stdn.

[13] Dargestellt nach *F. Ratz*, Mh. Chem. **25**, 687 (1904).

beendet — und nach Abfiltrieren des Katalysators, Abdampfen des Alkohols im Vak. und Destillation des Rückstandes bei 0,5 Torr und 145 bis 160° Badtemp. erhielten wir 1,13 g (85% d. Th.) eines auf Ätherzusatz rasch kristallisierenden Öls. Aus Benzol-Petroläther Blättchen, Schmp. 80 bis 81° (Literaturschmp. 79°)[8].

$C_8H_{13}O_3N$. Ber. N 8,18. Gef. N 8,44.

Amino-malonsäure-diäthylester-hydrochlorid (I).

Bei der Hydrierung des Nitromalonesters X unter den oben erwähnten Bedingungen erhielten wir 80% d. Th. an Aminomalonester-hydrochlorid. Aus Alkohol-Äther. Schmp. 162 bis 163° (Zers.).

Bernsteinsäure aus Cyanäthyl-nitromalonsäurediäthylester XI.

0,5 g XI wurden mit 10 ml konz. HCl 4 Stdn. zum Sieden erhitzt, die gelbe Lösung hierauf im Vak. zur Trockene gebracht, in Wasser aufgenommen und mit Äther im Apparat extrahiert. Der Ätherrückstand wog 0,16 g (70% d. Th.) und wurde durch Hochvakuumsublimation gereinigt. Schmp. 184 bis 186°, keine Depression im Mischschmp. mit Bernsteinsäure.

Die im Extraktor befindliche wäßr. Lösung enthielt Hydroxylamin-chlorhydrat, das nach *Bamberger* mit Benzoylchlorid und $FeCl_3$ eindeutig nachgewiesen wurde (Hydroxamsäurereaktion).

3-Carbäthoxy-3-carbomethoxyamino-piperidon-2 (XIX).

4,4 g Cyanäthyl-carbomethoxyamino-malonester III haben wir in Gegenwart von *Raney*-Ni in 50 ml Äthanol 3 Stdn. bei 90 bis 100° unter einem Wasserstoffdruck von 60 Atm. behandelt. Das nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Alkohols im Vak. zurückbleibende farblose zähe Öl wog 3,4 g (91% d. Th.) und konnte durch Behandeln mit Äther rasch zur Kristallisation gebracht werden. 2mal aus Äthanol-Äther Prismen. Schmp. 134 bis 135°.

$C_{10}H_{16}O_5N_2$. Ber. C 49,18, H 6,60. Gef. C 49,42, H 6,57.

DL-*Ornithin-monochlorhydrat.*

2,2 g XIX wurden mit 15 ml konz. HCl 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdampfen im Vak. wurde der Rückstand in 7 ml Äthanol in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen mit 1 ml konz. Ammoniak versetzt. Der zuerst ölig ausfallende Niederschlag kristallisierte rasch nach Reiben und Kühlen. Er wurde abgesaugt, 2mal mit je 15 ml Alkohol ausgekocht und wog dann 1,5 g (98% d. Th.). Schmp. 219 bis 220° (Zers.). Das Papierchromatogramm bewies das Vorliegen von einheitlichem Ornithin.

DL-*Ornithin-dipikrat.*

0,2 g obigen Chlorhydrats in wenig Wasser gelöst, versetzten wir mit einer alkohol. Lösung von 0,55 g (2 Mol) Pikrinsäure. Nach dem starken Einengen der klaren Lösung schied sich ein Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurde. Schmp. 194 bis 195°, keine Depression im Mischschmp. mit einer authentischen Probe.

Ornithin aus γ-Cyan-α-carbomethoxyamino-buttersäure V.

Wurde 1 g V der Druckhydrierung unter denselben Bedingungen wie III unterworfen, so erhielt man 1 g eines Glases, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Es war leicht löslich in Alkohol und Wasser und zeigte schwache Ninhydrinreaktion. Äqu.-Gew. gef. 461 (nach *Willstätter*), während sich für α-Carbomethoxy-ornithin $C_7H_{14}O_4N_2$ ein Äqu.-Gew. von 190 berechnet.

Obiges Produkt wurde der Hydrolyse mit Salzsäure unterworfen, wobei aber hier das Ornithin-monochlorhydrat nicht kristallin erhalten werden konnte. Wir erhielten daraus 33% d. Th. an Ornithindipikrat vom Schmp. 194 bis 196°.

Im Papierchromatogramm des Rohhydrolysats war außer Ornithin noch eine Verunreinigung mit höherem R_F-Wert zu finden.

Die Mikro-C-, H- und N-Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im mikroanalytischen Laboratorium des II. Chem. Universitätsinstitutes durchgeführt.

Zusammenfassung.

1. Es werden Versuche zur Darstellung von Poly-ornithinen beschrieben, die nur bis zu einer — allerdings unreinen — Poly-(γ-cyan-α-amino-n-buttersäure) führten.

2. Im Zusammenhang damit wurden einige substituierte Malonester dargestellt und deren Reaktionen untersucht.

3. Eine neue Synthese des DL-Ornithins wird mitgeteilt.

Zur Darstellung von fettaromatischen Ketonen.

Von

H. Kuhn und R. Daxner.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien.

(Eingelangt am 15. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1952.)

Im Rahmen von Untersuchungen, bei welchen alkylierte Phenole verschiedener Konstitution benötigt wurden, sollten diese aus den entsprechenden fettaromatischen Ketonen durch die *Kishner-Wolff*-Reaktion dargestellt werden. Zur Darstellung der letzteren gibt es eine Reihe von Methoden. So wurde in jüngerer Zeit von *H. Burton* und *P. F. G. Praill*[1] die Einwirkung von Acetanhydrid und Essigsäure in Gegenwart von Perchlorsäure bei 0° Zimmertemp. beschrieben. Die genannten Autoren unterziehen die Reaktion des Anisols mit Acetanhydrid und Essigsäure in Gegenwart von Perchlorsäure einer näheren Untersuchung und nehmen für die hierbei beobachtete C-Acylierung einen Reaktionsmechanismus an, demzufolge das Acetyliumion CH_3CO^+ und das Anhydridiumion $(CH_3CO)_2OH^+$ als wirksame Stoffe anzusehen sind.

Den Autoren scheint allerdings eine Arbeit von *O. Diels* und *K. Alder*[2] entgangen zu sein, in welcher diese Forscher die Einwirkung von Acetanhydrid und Perchlorsäure auf Toluol bei höheren Temperaturen untersuchten und neben einem Pyryliumperchlorat unter anderem die Bildung von p-Methyl-acetophenon feststellen konnten. *F. Unger*[3] bringt in seiner I. Mitteilung „Über Ketonsynthesen mittels Säure — Säureanhydridgemischen" eine Übersicht der gebräuchlichen Methoden zur Einführung der Acylgruppe und verweist unter anderem auch auf letztgenannte Arbeit. *Unger* berichtet dann über die Einwirkung von Säureanhydrid in Gegenwart von organischen Säuren auf Anisol und stellt fest, daß organische Säuren (z. B. Monochloressigsäure) ebenso wie bestimmte Metallhalogenide und anorganische Säuren (wie z. B. $HClO_4$)

[1] J. chem. Soc. London **1950**, 1203.

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 716 (1927).

[3] Liebigs Ann. Chem. **504**, 267 (1933).

fähig sind, Acylierungsreaktionen zu aktivieren. Da aber hierfür sehr energische Reaktionsbedingungen (48 Stdn. im Bombenrohr bei 170 bis 180°) erforderlich sind, erschien uns die von *Burton* und *Praill* angegebene Methode geeigneter.

Letztgenannte Reaktion wurde von uns bezüglich ihrer Verwendbarkeit zur Darstellung verschiedener Ketone an einer kleinen Zahl von Beispielen untersucht. Zunächst ließen wir ein Gemisch von Säure-Säureanhydrid (Propionsäure, Buttersäure) bzw. Säureanhydrid allein (Propionsäure-, Methyläthylessigsäureanhydrid) in Gegenwart von $HClO_4$ auf Anisol einwirken. Wir erhielten die entsprechenden p-Methoxyphenylketone in gleichbleibender Ausbeute von zirka 70%. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, liegen diese Werte gegenüber den nach anderen Methoden erhaltenen Ausbeuten an Keton etwas tiefer. Dieser Umstand wird aber durch die wesentlich einfachere Art der Durchführung der Reaktion (siehe experim. Teil) wettgemacht.

Tabelle 1.

Keton	Dargestellt in Gegenwart von		
	$AlCl_3$	Org. Säure	$HClO_4$
p-Methoxypropiophenon	65%[4]	86—88%[3]	71% a) mit Säure-Säureanhydrid
	87%[5]		67% b) mit Säureanhydrid allein
p-Methoxybutyrophenon	46%[6]	83—87%[3]	73% a) mit Säure-Säureanhydrid
	91%[7]		
p-Methoxy-β-methylbutyrophenon	—	—	73% b) mit Säureanhydrid allein.

Bei der Einwirkung von Acetanhydrid und Perchlorsäure auf Phenol unter sonst gleichen Bedingungen erhielten wir Phenylacetat, ohne daß sich das p-Acetoxyacetophenon gebildet hätte.

Im Falle des Benzylphenyläthers konnten wir feststellen, daß bei der Einwirkung von Perchlorsäure, Acetanhydrid und Essigsäure eine teilweise Spaltung desselben in Benzylacetat und Phenylacetat eintritt. Die Ausbeute an entsprechendem Keton ist daher gering und beträgt 10%. Diesen Befund fanden wir in einer neuen Arbeit von *H. Burton* und *P. F. G. Praill*[8] bestätigt.

[4] *W. Bradley* und *R. Robinson*, J. chem. Soc. London **1926**, 2360.
[5] *C. R. Noller* und *R. Adams*, J. Amer. chem. Soc. **46**, 1892 (1924).
[6] *S. Skraup* und *F. Nieten*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1300 (1924).
[7] *P. M. Baranger*, Bull. Soc. chim. France (4) **49**, 1213 (1931).
[8] J. chem. Soc. London **1951**, 522.

Von mehrwertigen Phenolen untersuchten wir Guajacol, Veratrol, Hydrochinondimethyläther, 1,3-Pyrogalloldimethyläther und Pyrogalloltrimethyläther. Im Falle des Guajacols erhielten wir nur Guajacolacetat, ohne daß es uns gelungen wäre, ein Keton zu isolieren. Die Ausbeuten an Keton der übrigen Derivate mehrwertiger Phenole sind in Tabelle 2 mit den bei anderen Verfahren erhaltenen zusammengefaßt.

Tabelle 2.

Keton	Dargestellt in Gegenwart von	
	$AlCl_3$	$HClO_4$
3,4-Dimethoxyacetophenon ...	78%[9] 55%[10]	53%
2,5-Dimethoxyacetophenon ...	54%[11] 46%[12]	20%
2,4-Dimethoxy-3-acetoxyacetophenon	[13] keine Angabe	20%
2,3,4-Trimethoxyacetophenon .	Darstellung des Gallacetophenons mit 54%[14] und darauffolgende Methylierung[15].	57%

Es schien auch von Interesse, ob und inwieweit aromatische Kohlenwasserstoffe, Nitrobenzol und Pyridin nach dieser Methode C-alkylierbar sind. Wir konnten in keinem einzigen Fall unter den gegebenen milden Reaktionsbedingungen ein Keton fassen.

Unsere Versuche bezüglich C-Acylierung schwer verseifbarer Phenoläther bestätigen somit die Angaben von *Burton* und *Praill*. Die Ketonbildung tritt nicht ein bei Verwendung von acylierten Phenolen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, Nitrobenzol und Pyridin.

Experimenteller Teil.

Die Durchführung der Reaktionen und Aufarbeitung erfolgte bei den nachstehend angeführten C- und O-Acylierungen in der unten angegebenen Weise. Sofern sich Änderungen bei der Aufarbeitung der einzelnen Reaktionsprodukte als notwendig erwiesen, ist dies besonders vermerkt.

Die zu acylierende Komponente wurde, falls sie flüssig vorlag, zu dem Gemisch aus Säure, Säureanhydrid und Perchlorsäure mäßig rasch zugegeben. Kristallisierte Ausgangsprodukte wurden in Säure und Säureanhydrid

[9] *C. Mannich* und *P. Neumann*, Arch. Pharmaz. **248**, 137 (1910).
[10] *A. Oliverio* und *E. Lugli*, Gazz. chim. ital. **78**, 16 (1948).
[11] *A. Klages*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3996 (1904).
[12] *H. Kauffmann* und *A. Beisswenger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 791 (1905).
[13] *K. Brand* und *H. Collischonn*, J. prakt. Chem. **103**, 338 (1922).
[14] Org. Syntheses **40**, 14 (1934).
[15] *W. Baker*, J. chem. Soc. London **1941**, 662.

gelöst und anschließend mit Perchlorsäure tropfenweise versetzt. Das Zusammenfügen der einzelnen Komponenten erfolgte stets unter Eiskühlung bei 0°. Die molaren Verhältnisse entsprachen im allgemeinen den Angaben von *Burton* und *Praill*. $HClO_4$ (verwendet wurde 72%ige $HClO_4$) und zu acylierender Stoff wurden stets im Verhältnis 1 : 2 umgesetzt, die Menge des im Überschuß zugesetzten Anhydrids wurde in einigen Fällen abgeändert. Die jeweils verwendete Menge an Säure bzw. Anhydrid ist bei der Besprechung der einzelnen Ketone angeführt. Nach 2stündigem Stehen bei 0° wurde das meist dunkel gefärbte Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen und zur völligen Zersetzung des Anhydrids einige Stdn. stehen gelassen. Dabei schied sich das Reaktionsprodukt meist als zähes Öl, seltener in Form von Kristallen, ab. Es wurde in Äther aufgenommen und die erhaltene ätherische Lösung durch Schütteln mit Wasser, 10%iger $NaHCO_3$-Lösung und 10%iger NaOH von sauren Begleitstoffen (Säuren, Phenole) befreit. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Kochsalz wurde das Lösungsmittel entfernt und der verbleibende Rückstand durch Destillation im Vak. (10 bis 12 mm) mehr oder weniger mühelos aufgetrennt. Nochmalige Destillation der Ketonfraktion lieferte reines Keton in der unten angeführten Ausbeute.

p-Methoxypropiophenon.

a) 0,05 Mole (5,4 g) Anisol, 0,2 Mole (14,8 g) Propionsäure und 0,3 Mole (39 g) Propionsäureanhydrid. 71% Ausbeute (5,8 g).

b) 0,05 Mole (5,4 g) Anisol, 0,15 Mole (19,5 g) Propionsäureanhydrid. 67% Ausbeute (5,4 g).

$Sdp._{18}$ 157°, Schmp. 24 bis 26°.

Nach *C. R. Noller, R. Adams*[5]: $Sdp._4$ 125°, Schmp. 24 bis 26°.

p-Methoxybutyrophenon.

0,0083 Mole (0,9 g) Anisol, 0,017 Mole (1,5 g) Buttersäure und 0,036 Mole (5 g) Buttersäureanhydrid. 73% Ausbeute (1,07 g). Farbloses Öl, $Sdp._{12}$ 145 bis 155° Badtemp., erstarrt im Eis-Kochsalzgemisch. Schmp. — 5 bis — 3°.

Phenylhydrazon: Schmp. 78,5 bis 79°.

Nach *S. Skraup, F. Nieten*[6]: Schmp. — 4 bis — 3°, Phenylhydrazon: Schmp. 77°.

p-Methoxy-β-methylbutyrophenon.

0,0074 Mole (0,8 g) Anisol und 0,02 Mole (3,7 g) Methyläthylessigsäureanhydrid. Da bei der Destillation im Kugelrohr keine vollständige Abtrennung des Säureanhydrids vom gebildeten Keton erzielt werden konnte, mußte das restliche Anhydrid durch Behandlung mit NaOH verseift werden. Bei üblicher Aufarbeitung konnte das Keton als farbloses Öl in 73%iger Ausbeute erhalten werden. $Sdp._{12}$ 145 bis 150° Badtemp.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 97 bis 100°.

$C_{18}H_{20}O_5N_4$. Ber. N 15,06. Gef. N 15,19.

Phenylacetat.

0,048 Mole (4,5 g) Phenol, 0,2 Mole (12 g) Eisessig und 0,3 Mole (30,6 g) Essigsäureanhydrid. 85% Ausbeute (5,57 g). Farbloses Öl, $Sdp._{760}$ 197°.

Nach *M. Lecat*[16]: $Sdp._{760}$ 195,7°.

[16] Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 245 (1927).

p-Benzyloxyacetophenon.

0,05 Mole (9,2 g) Benzylphenyläther, 0,4 Mole (40,8 g) Essigsäureanhydrid und 0,1 Mole (6 g) Eisessig. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches wurde zunächst Phenylacetat und Benzylacetat erhalten. Der höher siedende Anteil ($Sdp._{12}$ 185 bis 210° Badtemp.) stellte ein Gemisch dar, aus dem durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol reines Keton in 10%iger Ausbeute (1,1 g) erhalten werden konnte. Schmp. 90 bis 91°. Eine nähere Untersuchung erfolgte nicht, da inzwischen *Burton* und *Praill*[8] über diese Reaktion berichtet haben.

Nach *H. M. Priestley* und *E. Moness*[17]: Schmp. 93°.

Guajacolacetat.

0,05 Mole (6,2 g) Guajacol, 0,1 Mol (6 g) Eisessig und 0,3 Mole (30,6 g) Essigsäureanhydrid. 78% Ausbeute (6,5 g). Farbloses Öl, $Sdp._{12}$ 125 bis 130° Badtemp. Die negative Reaktion mit $FeCl_3$ und *Brady*-Reagens bewies die Abwesenheit von Phenol und Keton.

Nach *R. Wegscheider, A. Klemenc*[18]: $Sdp._{13}$ 123 bis 124°.

3,4-Dimethoxyacetophenon.

0,05 Mole (6,9 g) Veratrol, 0,1 Mol (6 g) Eisessig und 0,3 Mole (30,6 g) Essigsäureanhydrid. 53% Ausbeute (4,62 g). Farbloses Öl, $Sdp._{12}$ 155 bis 165° Badtemp. Semicarbazon: Schmp. 217 bis 218°.

Nach *W. Plög*[19]: Schwer kristallisierbares Öl, Schmp. 46°. Semicarbazon: Schmp. 218°.

2,5-Dimethoxyacetophenon.

0,025 Mole (3,45 g) Hydrochinondimethyläther, 0,15 Mole (15,3 g) Essigsäureanhydrid und 0,05 Mole (3 g) Eisessig. 20% Ausbeute (0,903 g). Farbloses Öl, $Sdp._{12}$ 158 bis 165° Badtemp. Semicarbazon: Schmp. 181 bis 182°.

Nach *A. Klages*[11]: Semicarbazon Schmp. 181 bis 182°.

2,4-Dimethoxy-3-acetoxyacetophenon.

0,0225 Mole (3,45 g) 1,3-Pyrogalloldimethyläther, 0,15 Mole (15,3 g) Essigsäureanhydrid und 0,05 Mole (3 g) Eisessig. Durch Destillation des Rückstandes der ätherischen Lösung wurden 4,2 g eines farblosen Öles erhalten, das kristallin erstarrte und einen Schmp. 97 bis 107° aufwies. Durch 2maliges Umkristallisieren aus 96%igem Alkohol konnten daraus 1,07 g reines Keton (Schmp. 109,5 bis 110°) erhalten werden. Die nach Einengen der Mutterlauge erhaltenen Kristalle stellen ein Gemisch dar, das durch Umlösen nicht aufgetrennt werden konnte. Eine nähere Untersuchung erfolgte nicht. Die Ausbeute an reinem Keton betrug 20% (1,07 g).

Nach *K. Brand* und *H. Collischonn*[13]: Schmp. 110 bis 111°.

---

[17] J. org. Chemistry **5**, 355 (1941).
[18] Mh. Chem. **31**, 737 (1910).
[19] Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 343 (1926).

2,3,4-Trimethoxyacetophenon.

0,025 Mole (4,2 g) Pyrogalloltrimethyläther, 0,05 Mole (3 g) Eisessig und 0,1 Mol (10,2 g) Essigsäureanhydrid. 57% Ausbeute (3 g). Farbloses Öl $Sdp._{12}$ 155 bis 160° Badtemp. Oxim: Schmp. 89 bis 91°.

Nach *Ch. Kuroda, T. Matsukuma*[20]: Oxim Schmp. 91°.

Sämtliche von uns angegebenen Schmp. wurden mit dem Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* durchgeführt.

Dem Vorstand des Institutes, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, sind wir für seine Anregung zu dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

---

[20] Ref. Chem. Zbl. **1932 I**, 2169.

Über den Mechanismus der Oxalsäure-Permanganat-Reaktion und über die sogenannte „aktive Oxalsäure".

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 16. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

Vor kurzer Zeit habe ich im Rahmen der „Kinetik von Permanganat"[1] auch dessen Mechanismus in Reaktion mit Oxalsäure behandelt, ohne jedoch die einzelnen Reaktionslinien im Detail anzuführen. Überblick über diese letzteren führt nun aber zu einer Auffassung über den Verlauf dieser viel untersuchten Reaktion[2], die von den bisherigen Annahmen abweicht, die mir aber den Schlüssel zu geben scheint für das eigenartige, wechselvolle, gelegentlich geradezu nicht voraussehbare Verhalten von Permanganat als Oxydans gegenüber Oxalsäure.

---

[1] Mh. Chem. **80**, 455 (1949).

[2] *A. V. Harcourt* und *W. Esson*, Philos. Trans. **156**, 193 (1866). — *R. Ehrenfeld*, Z. anorg. allg. Chem. **33**, 117 (1902). — *N. Schilow*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2735 (1903). — *A. Skrabal*, Z. anorg. allg. Chem. **42**, 1 (1904); Z. Elektrochem. **11**, 653 (1905). — *A. Boutaric*, C. R. Acad. Sci. Paris **160**, 711 (1915). — *R. M. Purkeyostha* und *N. R. Dahr*, Z. anorg. allg. Chem. **121**, 156 (1922). — *J. C. Witt*, J. physic. Chem. **26**, 435 (1922). — *Yosuke Ono*, J. chem. Soc. Japan **44**, 726 (1923). — *R. C. Banerji* und *N. R. Dahr*, Z. anorg. allg. Chem. **134**, 172 (1924). — *R. F. Sanyal* und *N. R. Dahr*, ebenda **139**, 161 (1924). — *G. N. Ridley*, Chem. News **130**, 305 (1925). — *M. Bobtelsky* und *D. Kaplan*, Z. anorg. allg. Chem. **172**, 196 (1928). — *H. F. Launer*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 2597 (1932); **55**, 865 (1933). — *H. F. Launer* und *Don M. Yost*, ebenda **56**, 2571 (1934). — *M. J. A. Muller* und *E. Paytral*, Bull. Soc. chim. France [5] **2**, 1457 (1935). — *V. N. Skvortzov*, Kolloid-Z. **72**, 203 (1935). — *M. J. Polissar*, J. physic. Chem. **39**, 1057 (1935). — *O. M. Lidwell* und *R. P. Bell*, J. chem. Soc. London **1935**, 1303. — *H. Brinzinger* und *W. Eckhardt*, Z. anorg. allg. Chem. **224**, 93 (1935). — *A. R. Ubbelohde*, J. chem. Soc. London **1935**, 1605. — *R. W. Fesenden* und *B. C. Redmon*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2246 (1935). — *M. J. Polissar*, J. chem. Educat. **13**, 40 (1936). — *J. A. Muller* und *E. Peytral*, Bull. Soc. chim. France [5] **5**, 1168 (1938). — *J. Bradley* und *G. van Praagh*, J. chem. Soc. London **1938**, 1624. — *G. van Praagh*, School Sci. Rev. **22**, 368 (1941). — *J. M. Gonzalez Barredo* und *S. Senent Pérez*, Naturwiss. **31**, 550 (1943); An. Soc. españ.

Eigenartig ist das in Rede stehende System vor allem hinsichtlich der vielfach beobachtbaren Verzögerung des Reaktionseintrittes seitens Permanganats, weiters aber auch, ist letzterer erfolgt, durch die unter gewissen Bedingungen zutage tretende „Zweiteilung" des sich nun vollziehenden Ablaufes $Mn^{7+} \rightarrow Mn^{2+}$ in die Teilphasen $Mn^{7+} \rightarrow Mn^{3+}$ und $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$. Der Verlauf der Erscheinungen in solchem Falle, wie dieser sich mithin in einer Art „Dreiteilung" des gesamten Redoxprozesses zu äußern vermag, kann wohl auch heute nicht besser beschrieben werden, als es vor nahezu einem halben Jahrhundert durch *A. Skrabal*[2] geschah, dem in einem frühen Stadium der chemischen Geschwindigkeitslehre eine sehr ausführliche Untersuchung dieser Reaktion zu danken ist:

„Bei Einwirkung von Permanganat auf Oxalsäure in saurer Lösung wird der erste Tropfen der Chamäleonlösung nur ganz langsam verbraucht, dann folgt eine Periode fast augenblicklicher Reaktion, gegen Ende verlangsamt sich wieder der Vorgang der Entfärbung. Die anfangs zu beobachtende Verzögerung bleibt vollständig aus, wenn man dem Reaktionsgemisch im vorhinein etwas des Reaktionsproduktes Manganosulfat zusetzt."

Bei Oxydationen mittels Permanganats führt nach dem von mir entwickelten Mechanismus der erste oxydierende Schritt zu Manganation:

$$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-},$$

worauf vier weitere oxydierende Stufen folgen, zunächst ausgehend von MnO_2^{2+}, dem Kation der Manganatsäure im Sinne angenommenen amphoteren Verhaltens der letzteren[3]:

$$H_2MnO_4 \rightleftarrows 2\,H^+ + MnO_4^{2-} \rightleftarrows 2\,OH^- + MnO_2^{2+}.$$

Der genannte, die $KMnO_4$-Reaktion einleitende electron transfer bedingt seitens des Oxalations als dessen erstes Oxydationsprodukt das Auftreten einer Zwischenstufe zwischen Ox^{2-} [4] und CO_2, Bildung des Radikals Ox^-, des Oxalato-Ions[5]:

$$MnO_4^- + Ox^{2-} \rightarrow MnO_4^{2-} + Ox^-.$$

Física Quím. **40**, 184 (1944). — *S. Senent Pérez*, ebenda **40**, 318 (1944). — *F. R. Duke*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2885 (1947). — *H. Taube*, ebenda **70**, 1216, 3928 (1948). — *S. Senent Pérez* und *A. Sánchez Cabello*, An. Soc. españ. Física Quím. **47** B, 177 (1951). — Siehe auch *K. J. Vetter* und *G. Manecke*, Z. physik. Chem. **195**, 270 (1950).

[3] Siehe z. B. *E. Abel*, Helv. chim. Acta **33**, 785 (1950).

[4] Der Kürze halber sei $(COO)_2^{2-}$ mit Ox^{2-}, $(COO)_2^-$ mit Ox^-, $(COOH)_2$ mit OxH_2 bezeichnet.

[5] *E. Abel* und *H. Schmid*, Naturwiss. **23**, 501 (1935). — Mehrfach wird in der Literatur das Radikal Ox^- [$= (COO)_2^-$], ersetzt durch $CO_2 + COO^-$, unter Voraussetzung des Bruches der Kohlenstoffbindung; ich sehe indessen keinen Grund für diese Annahme.

Diese zwei reduzierenden Stufen von „Oxalat" vereinigen sich mit den fünf oxydierenden Stufen von „Mangan" über prinzipiell $2 \times 5 = 10$ Reaktionslinien[6] zur Bruttoreaktion (I):

(7)[7] k_7[8]; $Ox^{2-} + MnO_4^- \rightarrow$[9] $MnO_4^{2-} + Ox^- \rightarrow MnO_2^{2+} + 2\,O^{2-} + Ox^-$

(6) k_6; $Ox^{2-} + MnO_2^{2+} \rightarrow MnO_2^+ + Ox^-$

(5) k_5; $Ox^{2-} + MnO_2^+ \rightarrow MnO_2 + Ox^- \rightarrow Mn^{4+} + 2\,O^{2-} + Ox^-$

(4) k_4; $Ox^{2-} + Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+} + Ox^-$

(3) k_3; $Ox^{2-} + Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + Ox^-$

(7′) $\varkappa_7$; $Ox^- + MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-} + 2\,CO_2 \rightarrow MnO_2^{2+} + 2\,O^{2-} + 2\,CO_2$

(6′) $\varkappa_6$; $Ox^- + MnO_2^{2+} \rightarrow MnO_2^+ + 2\,CO_2$

(5′) $\varkappa_5$; $Ox^- + MnO_2^+ \rightarrow MnO_2 + 2\,CO_2 \rightarrow Mn^{4+} + 2\,O^{2-} + 2\,CO_2$

(4′) $\varkappa_4$; $Ox^- + Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+} + 2\,CO_2$

(3′) $\varkappa_3$; $Ox^- + Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + 2\,CO_2$

$8\,(O^{2-} + 2\,H^+ \rightarrow H_2O)$

$$5\,Ox^{2-} + 2\,MnO_4^- + 16\,H^+ \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 10\,CO_2 + 8\,H_2O \qquad (I)$$

Zu diesen Reaktionsfäden mit „Mangan" als Elektron-*Empfänger* gesellen sich weiterhin Reaktionslinien mit „Mangan" gleichzeitig als Elektron-*Sender*, jene der Aufoxydation der tiefer — unterhalb der m-Wertigkeit — gelegenen Stufen n durch Mn^{m+} bis zu $Mn^{(m-1)+}$ ($n \leqq m-2$); die folgende Zusammenstellung gibt die diesbezügliche Übersicht:

m	n
7	2 3 4 5
6	2 3 4
5	2 3
4	2;

---

[6] Gezählt in Hinblick auf die nachfolgende Fassung. — Die vorliegenden Ausführungen wollen keinesfalls eine detaillierte Kinetik der in Rede stehenden Reaktion geben, vielmehr lediglich die Hauptfäden aufzeigen, in die sich meines Erachtens der Gesamtumsatz verzweigt. Demzufolge sind die einzelnen Reaktionslinien lediglich in ihrer wesentlichen Gestaltung angeordnet, ohne Berücksichtigung komplizierender Einflüsse, wie Komplexbildung, H^+-Ionen-einfluß usw.

[7] Die Bezifferung bezieht sich auf die Wertigkeit des reagierenden Mangans.

[8] Die zugesetzten k's und $\varkappa$'s bedeuten die bezüglichen Geschwindigkeits-koeffizienten.

[9] Die Pfeile drücken die Reaktionsrichtung aus, ohne Rücksicht auf allfällige Gleichgewichtslage. — Die Einbeziehung von O^{2-}-Ionen an Stelle

es sind, wie man erkennt, weitere 10 Reaktionsschritte, die sich fallweise zu Reaktionen der Art

$$Mn^{m+} + Mn^{n+} \rightarrow Mn^{\nu+} \qquad (n < \nu < m)$$

vereinen, z. B. zu Aufoxydation von Mangano-Ion ($n = 2$) durch Permanganat ($m = 7$) zu Manganation ($\nu = 6$), über die Zwischenstufen

$$\gamma_{2,7}; \quad Mn^{2+} + MnO_4^- \rightarrow Mn^{3+} + MnO_4^{2-}$$

$$\gamma_{3,7}; \quad Mn^{3+} + MnO_4^- \rightarrow Mn^{4+} + MnO_4^{2-}$$

$$Mn^{4+} + 2\,H_2O \rightarrow MnO_2 + 4\,H^+$$

$$\gamma_{4,7}; \quad MnO_2 + MnO_4^- \rightarrow MnO_2^+ + MnO_4^{2-}$$

$$\gamma_{5,7}; \quad MnO_2^+ + MnO_4^- \rightarrow MnO_2^{2+} + MnO_4^{2-}$$

$$MnO_2^{2+} + 2\,H_2O \rightarrow MnO_4^{2-} + 4\,H^+$$

$$Mn^{2+} + 4\,MnO_4^- + 4\,H_2O \rightarrow 5\,MnO_4^{2-} + 8\,H^+.$$

Diese Reaktionslinien sind es, die ihrerseits *katalytisch* wirken, und zwar auf doppelte Weise, einerseits im Wege beschleunigten Verbrauches von Permanganat, anderseits im Wege beschleunigter Produktion des nach meiner Ansicht maßgebendsten Katalysators, des Oxalato-Radikals Ox^- [10].

In diesen $10 + 10 = 20$ Reaktionslinien, verwoben mit Gleichgewichtseinstellungen, glaube ich den *Mechanismus der Oxydation von Oxalsäure (Oxalat) durch Permanganat* zu sehen. Aus solch kompliziertem Mechanismus eine exakte Kinetik abzuleiten, scheint mir, wie in Hinblick auf so viele dahin abzielende Versuche bemerkt sei, kaum möglich, selbst wenn man von der Unsicherheit in der Festlegung kinetisch maßgeblicher Konzentrationen absieht. Wohl aber lassen sich, scheint mir, die markantesten Züge dieser Reaktion, wie diese sich in der eingangs genannten „Dreiteilung" kundzugeben vermögen, auf Grund einiger weniger Annahmen ablesen, denen Argumente nicht entgegenstehen dürften:

MnO_4^--Ion wird durch Oxalation (Ox^{2-}) nur äußerst träge, von Oxalato-Ion (Ox^-) hingegen äußerst schnell reduziert, während die tieferen Mangan-Oxydationsstufen auch — teilweise wohl in gegenüber Ox^- bevorzugtem Maße[11] — durch Ox^{2-} unter Ox^--Lieferung reduziert werden, die Stufen 6, 5, 4 äußerst schnell, die Stufe 3 sowohl auf dem Ox^{2-}-, als auf dem Ox^--Wege (in letzterer Hinsicht relativ zu den

---

von OH^--Ionen in die verschiedenen Reaktionsgleichungen erfolgt lediglich aus Gründen der Vereinfachung.

[10] Siehe die nachfolgenden Ausführungen.

[11] Man dürfte kaum in der Annahme fehlgehen, daß dies für die vier- und dreiwertige Manganstufe der Fall ist.

sonstigen Ox^--Wegen) wahrscheinlich[12] erheblich langsamer; die γ-Reaktionen verlaufen — wohl auf allen Linien — schnell.

Innerhalb des obigen k-$\varkappa$-Schemas *tritt* mithin im stationären Getriebe *Reaktion (7) gegenüber Reaktion (7′)* dank der relativen Lage der bezüglichen Geschwindigkeitskoeffizienten *weitgehend zurück*, während die Reaktionen (6), (5), (4), (3) mit den Reaktionen (6′), (5′), (4′), (3′) erfolgreich zu konkurrieren vermögen, bei schnellem Ablauf der drei erstgenannten Reaktionendoppel. In Zusammenfassung kennzeichnen sich somit die drei wesentlichen Reaktionsabschnitte wie folgt:

(7) $MnO_4^- + Ox^{2-} \rightarrow MnO_4^{2-} + Ox^-$ äußerst langsam, innerhalb des Gesamtgeschehens wahrscheinlich völlig zurücktretend

(7′) $MnO_4^- + Ox^- \rightarrow MnO_4^{2-} + 2\,CO_2$ äußerst schnell

---

(6) bis (4)
(6′) bis (4′) $2\,MnO_4^{2-} + \begin{cases} 6\,Ox^{2-} \\ 6\,Ox^- \end{cases} + 16\,H^+ \rightarrow 2\,Mn^{3+} + 8\,H_2O + \begin{cases} 6\,Ox^- \\ 12\,CO_2 \end{cases}$

schnell

---

(3)
(3′) $Mn^{3+} + \begin{cases} Ox^{2-} \\ Ox^- \end{cases} \rightarrow Mn^{2+} + \begin{cases} Ox^- & \text{langsam}[13] \\ 2\,CO_2 & [14] \end{cases}$

Man erkennt, daß für die Permanganat-Startreaktion *das Radikal Ox^-*, entstammend nicht nur der Reaktion (7) an sich, sondern auch den Reaktionslinien (6) bis (3), *positiver Autokatalysator* ist, so daß im Sinne des hier entwickelten Mechanismus die Induktionsperiode ihre wohl durchaus plausible Erklärung findet. Seine entscheidend maßgebliche stationäre Konzentration $[Ox^-]_{st}$ ergibt sich — in symbolischer Darstellung — zu

$$[Ox^-]_{st} = [Ox^{2-}]\frac{\Sigma_1}{\Sigma_2},$$

wo

$\Sigma_1 = \Sigma k$[zweit[15] angeschriebene Linkskomponente]$_{\text{Reaktionen (7)—(3)}}$

$\Sigma_2 = \Sigma \varkappa$[zweit angeschriebene Linkskomponente]$_{\text{Reaktionen (7′)—(3′)}}$.

---

[12] Das starke Komplexbildungsbestreben von Mn^{3+} (siehe weiter unten) läßt, soweit ich sehe, eine gesicherte Scheidung zwischen den Einflüssen von Geschwindigkeitskoeffizient und Konzentration kaum zu.

[13] Vgl. die vorstehende Anmerkung.

[14] Gegenüber den übrigen $\varkappa$-Reaktionen relativ weniger schnell, wie ich aus den Reaktionen der „aktiven Oxalsäure" (siehe weiter unten) mit einiger Sicherheit schließen zu können glaube.

[15] Eckige Klammerung bedeutet tatsächliche Konzentration.

[16] Siehe das zu (I) führende Reaktionenschema, S. 697.

In analoger Weise vermag weiterhin der gelegentlich beobachtete seltsame *Stillstand* der Permanganatfärbung seine Deutung zu erhalten; denn unter extremen Versuchsbedingungen[17], die zu extrem kleinem Σ_1 führen ohne wesentliche Verkleinerung von Σ_2, wird $[Ox^-]_{st}$ leichthin unter jenes Maß zurückgedrängt sein, das eine hinreichend faßbare bzw. überhaupt merkliche Permanganatreaktion verbürgt.

Die wohlbekannte, der Induktionsperiode entgegenwirkende bzw. sie ganz verdrängende *katalytisch beschleunigende Funktion zusätzlicher Mn^{2+}-Ionen* fällt nach der hier vorgetragenen Auffassung gleichfalls dem Ox^--Radikal zur Last; im Wege der durch solchen Zusatz beschleunigt und reichlich eingeleiteten γ-Reaktionen kommt es, wie bereits bemerkt[18], zu beschleunigter und gesteigerter Produktion dieses Radikals, die sich, obiges Σ-Verhältnis vergrößernd, in erhöhter stationärer Konzentration, also in erhöhter katalytischer Wirksamkeit kundgibt.

Was aber die unter Umständen so auffällige *Reaktionsverzögerung* an der Stelle Mn^{3+} betrifft, so hat bekanntlich daran wesentlichen [ausschließlichen (?)[19]] Anteil das hohe Komplexbildungsbestreben trivalenter Manganionen, die in Zusammentritt mit Komplexbildnern, wie Oxalation[20]

---

[17] Aus einer Reihe derartiger Beobachtungen leiten *H. F. Launer* und *Don M. Yost* (vgl. auch *M. J. Polissar*) (siehe Anm. 2) einen auf eigenartigen Gleichgewichtsvoraussetzungen beruhenden Mechanismus für die in Rede stehende Reaktion ab; mir will jedoch scheinen, daß alle ihre Beobachtungen auf die Rolle der sich jeweils ausbildenden stationären Ox^--Konzentration zurückgeführt werden können. Wenn die Autoren z. B. berichten, daß die Permanganatfärbung einer an Fluorkalium gesättigten Lösung der molaren Zusammensetzung: $(KMnO_4) = 0{,}00076$, $(Ox^{2-}) = 0{,}093$, $(H_2SO_4) = 0{,}017$, erst nach einem Zeitraum von mehr als 200 Stdn. verblaßte, so bedeutet dies offenbar, daß unter diesen Bedingungen die stationäre Konzentration an Ox^- derart geringfügig war, daß es zum Ablauf der Reaktion 7′, der der Hauptanteil an der Entfärbung zukommt, dieses langen Zeitraumes bedurfte; dies aber scheint mir insbesondere auch in Anbetracht der so kleinen Konzentration an $KMnO_4$ nicht unplausibel: der außerordentlich hohe Gehalt an Fluorionen verlegt in Komplexbildung mit Mn^{3+} der winzigen Konzentration, wie diese sich im Höchstausmaß des verbrauchten Permanganats gebildet haben mag, eine der Quellen zur Produktion des Ox^--Radikals und schaltet auch, den Weg zur Mn^{2+}-Stufe versperrend, katalysierende γ-Reaktionen (vgl. oben) aus. In dem genannten Verhalten ein Argument zu sehen, "that *the lower forms of manganese present in $KMnO_4$-solutions* (Kursivdruck meinerseits) initiate the reaction of the latter with oxalate solutions", scheint mir nicht berechtigt.

[18] Siehe S. 698.

[19] Siehe Anm. 12.

[20] Siehe Fußnote 18 meiner in Anm. 1 zitierten Publikation, sowie unter den Hinweisen in Anm. 2 etwa *H. F. Launer*, *H. F. Launer* und *Don M. Yost*, *A. R. Ubbelohde*, *H. Taube*, ferner auch *P. S. MacMahon* und *B. B. Lai*, J. Indian chem. Soc. **20**, 143 (1943). — *H. Taube*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1418 (1947). — *L. Hochhauser* und *H. Taube*, ebenda **69**, 1582 (1947).

selbst, Fluorion[21], zu Komplexen so sehr geringfügigen Dissoziationsgrades führen, daß der an Mn^{3+} gebundene electron transfer $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ verlangsamt und zwar unter geeigneten Versuchsbedingungen meßbar verlangsamt fortschreitet und so für den gesamten Reaktionsverlauf geschwindigkeitbestimmend werden kann[22].

Daß innerhalb der beiden ersten Reaktionsabschnitte gesteigerte Ox^{2-}-Konzentration zu gesteigerter Umsatzgeschwindigkeit führt, ist aus den angegebenen Reaktionslinien ersichtlich; innerhalb des dritten Reaktionsabschnittes liegen nach dem eben Gesagten kompliziertere Verhältnisse vor.

Ist in dem in Rede stehenden System eine zweite Molgattung X vorhanden, die die Eigenschaft besitzt, praktisch nicht durch Ox^{2-}, wohl aber durch Ox^{-} reduzierbar zu sein:

$$\lambda; \quad X + Ox^{-} \rightarrow X^{-} + 2\,CO_2,$$

so tritt in den Nenner obiger Stationaritätsbeziehung für Ox^{-} der additive Term $\lambda\,[X]$ hinzu, und die Geschwindigkeit dieser Fremdreaktion ergibt sich zu

$$-\frac{d\,[X]}{dt} = \lambda\,[X]\,[Ox^{-}]_{st} = \lambda\,[X]\,[Ox^{2-}]\,\frac{\Sigma_1}{\Sigma_2 + \lambda\,[X]}.$$

Man erkennt, daß diese X-Reduktion um so weniger neben der MnO_4^{-}-Reduktion hervortreten wird, je größer Σ_2 gegenüber $\lambda\,[X]$ ist. Nun aber verkleinert sich Σ_2 automatisch im Wege der Mn^{2+}-Bildung, also mit fortschreitender Permanganatreduktion, so daß die Chancen für die X-Reduktion um so günstiger werden, je näher das Reaktionsstadium dem Reaktionsende gelegen ist, vorausgesetzt, daß letzteres sich durch den Permanganatverbrauch und nicht durch den Oxalat-(Oxalsäure-) Verbrauch bestimmt. Dazu kommt, daß die unter geeigneten Versuchsbedingungen erzielbare Stauung der dem Reaktionsziel benachbarten Mn^{3+}-Stufe nicht nur im Sinne der Verkleinerung von Σ_2 wirkt, sondern auch im Sinne der Bremsung des dem Reaktionsziel sich nähernden Ablaufes. So wird es denn vorzugsweise die letzte Phase der Permanganatreduktion sein, in der die X-Reduktion durch Ox^{-} merklich statthat. Das äußere Erscheinungsbild täuscht aber in dem Auftreten einer die langsame $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$-Reduktion begleitende langsame $X \rightarrow X^{-}$-Reduktion die Wirkungsweise einer „zweiten Modi-

---

[21] Siehe unter den Hinweisen in Anm. 2 *H. F. Launer* und *Don M. Yost*, *M. J. Polissar*, *J. Bradley* und *G. van Praagh*, ferner *W. Pugh*, Trans. Roy. Soc. South Africa **22**, 71 (1934). — *J. Weiss*, Disc. Faraday Soc. No. 2, 188 (1947).

[22] Über die Kinetik der Mangani-Oxalat-Umsetzung siehe insbesondere *H. Taube* (siehe Anm. 2); vgl. auch *F. R. Duke* (siehe Anm. 2).

fikation der Oxalsäure" vor; diese Sachlage ist es, die, wie *J. Weiss*[23] darlegt, zur Annahme der Existenz „langlebiger aktiver Oxalsäure" geführt hat.

Als Oxydans im Sinne von X hat *Mercuri-Ion* besondere Aufmerksamkeit gefunden: Reduktion von $HgCl_2$ zu Kalomel im Oxalsäure-Permanganat-System ist zum Gegenstande vielfältiger Diskussionen geworden[24].

---

[23] *J. Weiss*, l. c.

[24] Das eigenartige Verhalten von $HgCl_2$ gegenüber Oxalsäure scheint erstmalig von *G. Erckmann* [Z. physik. chem. Unterricht **22**, 180 (1909)] bemerkt worden zu sein; er berichtet, daß solche Lösungen, im Sonnenlicht kurz belichtet, reichliche Mengen von Kalomel ausscheiden. Dann folgen einige Beobachtungen von *N. R. Dahr* [J. chem. Soc. London **111**, 690 (1917); Indian Sci. Congr. **17** (1920)], doch erst die ausführlichen Arbeiten von *F. Oberhauser* und *W. Hensinger* [Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 521 (1928)] und von *F. Oberhauser* und *J. Schormüller* [Liebigs Ann. Chem. **470**, 111 (1929)] lenkten die Aufmerksamkeit weiterer wissenschaftlicher Kreise auf diesen Gegenstand. Nebenreaktionen unter Bildung von Ameisensäure [*F. Krause* und *E. Bruchhaus*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 487 (1929); *F. Krause* und *K. Berge*, ebenda **63**, 568 (1930); J. prakt. Chem., N. F. **136**, 257 (1933)], Bildung von Glyoxylsäure [*E. Schröer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2037, 2343 (1936)]; **70**, 411 (1937)], erhöhter Energieinhalt der Oxalsäure [*K. Weber*, Z. physik. Chem., Abt. B **25**, 363 (1934); Z. physik. Chem., Abt. A **172**, 459 (1935); Z. Elektrochem. **43**, 633 (1937); *K. Weber* und *A. Rezek*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 407 (1937); *H. Wieland* und *W. Zilg*, Liebigs Ann. Chem. **530**, 257 (1937)], Mangan-Oxalat-Komplexe [*O. M. Lidwell* und *R. P. Bell* (siehe Anm. 2); *P. S. MacMahon* und *B. B. Lai* (siehe Anm. 20); *P. S. MacMahon* und *T. N. Srivastava*, J. Indian chem. Soc. **20**, 307 (1943)] wurden für das Verhalten des OxH_2-MnO_4^--Hg^{2+}-Systems verantwortlich gemacht. Siehe auch *A. E. Tschitschibabin*, J. prakt. Chem., N. F. **120**, 214 (1929). — *B. Dain*, *V. Bashtavenko* und *A. Shvarts*, Acta physicochim. URSS **9**, 649 (1935). — *A. Simon* und *Th. Reetz*, Z. anorg. allg. Chem. **231**, 217 (1937). *E. Abel* und *H. Schmid* [siehe Anm. 5; ferner *E. Abel*, nach Versuchen von *R. Jokisch*, *R. Larisch* und *H. Sassmann*, Z. Elektrochem. **43**, 629 (1937)] waren wohl die ersten, die in Anlehnung an anderweitige Versuche auf den möglichen Zusammenhang zwischen dem Radikal Ox^- und „aktiver Oxalsäure" hingewiesen haben, doch glaubten sie, diesem Radikal eine gewisse Stabilität zuschreiben zu sollen; *J. Weiss* (siehe Anm. 23) bestätigte diesen Zusammenhang, auffallenderweise allerdings ohne jeglichen Hinweis, daß er unsere Vermutung zutreffend fand, und wies darauf hin, daß die vermeintliche Stabilität die jener Molgattung ist, die in Reaktion mit Ox^{2-} das Radikal Ox^- schafft. — Da das in den letzten Jahren so sehr vertiefte Wissen um die Chemie der Radikale kaum mehr Raum gewährt für einer zurückliegenden Epoche entstammende, undefinierte Bezeichnungen, wie „aktive Oxalsäure", so sollte dieser Ausdruck aus der Literatur verschwinden. — Ich benütze diese Gelegenheit, um Entsprechendes in Hinblick auf die sogenannte *Raschig*sche Jod-Thiosulfat-Verbindung zu wiederholen [Mh. Chem. **81**, 346 (1950)]; eine inzwischen erschienene Publikation von

Betrachtet man die $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$-Umsetzung, losgelöst von den vorausgehenden so sehr viel schnelleren Reaktionsabschnitten, so führt die Aufteilung von Ox^- zwischen Reaktionen mit Mn^{3+} und Hg^{2+} als Komponenten

$$Mn^{3+} + Ox^{2-} \rightarrow Mn^{2+} + Ox^-,$$

$$Ox^- + Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + 2\,CO_2, \qquad Ox^- + Hg^{2+} \rightarrow Hg^+ + 2\,CO_2$$

gemäß den obigen Ausführungen zu der Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d(Hg^{2+})}{dt} = \lambda \frac{\{k_3[Mn^{3+}]\}[Ox^{2-}][Hg^{2+}]}{\{\varkappa_3[Mn^{3+}]\} + \lambda[Hg^{2+}]},$$

wenn die geschlungenen Klammern die Summe der Mn^{3+}-Terme bezeichnen, wie diese mit Ox^{2+} bzw. Ox^- gemäß der Kinetik dieser Umsetzungen reagieren.

Die Ausbeute an Kalomel ergibt sich in Zusammenhalt mit den Anfangsbedingungen aus Integration der Differentialgleichung

$$\frac{d(Hg^{2+})}{d(Mn^{2+})} = \frac{\lambda[Hg^{2+}][Ox^-]_{st}}{\{k_3[Mn^{3+}]\}[Ox^{2-}] + \{\varkappa_3[Mn^{3+}]\}[Ox^-]_{st}},$$

wo

$$[Ox^-]_{st} = \frac{\{k_3[Mn^{3+}]\}[Ox^{2-}]}{\{\varkappa_3[Mn^{3+}]\} + \lambda[Hg^{2+}]};$$

die Konzentrationen sind Funktionen der Zeit.

Man erkennt, daß die Aufteilung zwischen Hg^{2+} und Mn^{3+} um so weitgehender im Sinne der Hg^{2+}-Reduktion gelegen ist, je kleiner der Betrag der „geschlungenen Klammern" ist, so daß in Gegenwart von Komplexbildnern, von überschüssigen Ox^{2+}-Ionen oder insbesondere von Fluorionen[25], besonders reichliche Kalomelbildung eintritt, allerdings — in Hinblick auf gleichzeitige Verkleinerung des Zählers in obigem Ausdruck für $[Ox^-]_{st}$ — in sehr verlangsamter Reaktion. *J. Weiss* hat diesbezüglich durchsichtige Versuchsergebnisse mitgeteilt, irrt aber insofern, als er in dem Reaktionsverlauf eine Kettenreaktion zu sehen meint, was keineswegs der Fall ist. Ich selbst habe kürzlich behufs Abschätzung der Grenzen des Reaktionsbildes einige Versuchsreihen ausgeführt, von denen etwa die in Tabelle 1 enthaltenen Beobachtungen mitgeteilt seien. Die Versuche dürften in Ergänzung vorliegenden experimentellen Materials erneut illustrieren, daß die Wirkungsweise einer Molgattung, die an Reduktion der Manganistufe durch Ox^{2-} geknüpft ist, für Er-

---

A. D. Awtrey und *R. E. Connick* über diesen Gegenstand [J. Amer. chem. Soc. **73**, 1341 (1951)] scheint mir, entgegen der Ansicht der Autoren, eine Stütze für die Existenz dieser Verbindung keineswegs zu enthalten.

[25] Siehe S. 701.

Tabelle 1. Konzentrationen

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	(OxH_2)	$(KMnO_4)$	$\frac{(OxH_2)}{(KMnO_4)}$	$(MnSO_4)$	$(HgCl_2)$	Beobachtung
1	0,035	0,014	5 : 2[26]	—	—	Induktionsperiode; langsame autokatalytische Reaktion; brauner, sich schnell absetzender Niederschlag
2	0,032	0,0128	5 : 2	—	0,0113	Wie Nr. 1
3	0,032	0,0128	5 : 2	0,0090	—	Schnelle verzögerungsfreie Reaktion; sonst wie Nr. 1
4	0,028	0,0112	5 : 2	0,0082	0,0104	Wie Nr. 3
5	0,041	0,0082	10 : 2	0,0058	0,0073	Schnelle Reaktion; klare Lösung
6	0,044	0,0088	10 : 2	—	0,0078	Langsame Reaktion; schließlich klare Lösung
7	0,032	—	—	0,0455	0,0113	Keinerlei Reaktion
8	0,050	—	—	0,0143	0,018	Wie Nr. 7
9	0,058	—	—	—	0,021	
10	0,043	0,0108	8 : 2	—	—	Langsame Reaktion, die schließlich zu klarer Lösung führt; späterhin Ausfällung eines Kristallisationsniederschlages (Manganoxalat)
11	0,041	0,0082	10 : 2	0,058	0,0073	Zunächst außerordentlich schnelle Reaktion; Verlangsamung bei Auftreten klarer brauner Lösung, die sich langsam zu wasserheller Flüssigkeit entfärbt

[26] Stöchiometrie der Bruttoreaktion (I).

in Molen pro Liter.

8	9
(Hg_2Cl_2)	Bemerkung
—	—
Null	Infolge mangelnder Komplexbildung (Stöchiometrie zwischen OxH_2 und $KMnO_4$!) keine hinreichende Verlangsamung der Ox^--Mn^{3+}-Reaktion, um Aufteilung von Ox^- zwischen Mn^{3+} und Hg^{2+} auftreten zu lassen
—	—
Null	Siehe Nr. 2; die Schnelligkeit der Gesamtreaktion ist auch ihrerseits der Kalomelbildung abträglich
Bildung[27]	Überschuß an OxH_2; Komplexbildung; Verlangsamung der $Ox^- + Mn^{3+}$- gegenüber der $Ox^- + + Hg^{2+}$-Reaktion, hinreichend zum Hervortreten der letzteren
Bildung	Wie Nr. 5, bei Verlangsamung des Gesamtvorganges
Null	Es ist offensichtlich nicht Ox^{2-}-, sondern Ox^--Ion, an das die Reduktion von Hg^{2+}-Ion geknüpft ist
Null	Siehe Nr. 7
—	—
Bildung, fast gleichzeitig mit dem Auftreten homogener brauner Lösung; sichtliche Vermehrung der Ausfällung während Verblassung der Färbung	Siehe Nr. 5; die hohe Konzentration an Manganisalz, herrührend von der hohen Konzentration an Manganosalz, macht die Stauung der Manganistufe und die ihre Reduktion begleitende Hg^{2+}-Reduktion besonders deutlich

[27] Verzögerung der Kalomelausfällung durch Übersättigung wurde durch schnelle Rührung hintangehalten.

Fortsetzung der Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	(OxH_2)	($KMnO_4$)	$\frac{(OxH_2)}{(KMnO_4)}$	($MnSO_4$)	($HgCl_2$)	Beobachtung
12	0,041	0,0082	10 : 2	0,058	siehe Kolumne 7	Siehe Nr. 11; $HgCl_2$ (0,0073 Mole/l) erst nach vollkommener Entfärbung zugesetzt
13	0,050	0,0066	15 : 2	0,0012	siehe Kolumne 7	$HgCl_2$ (0,0059 Mole/l) der sich ausbildenden homogenen braunen Manganisalzlösung zugesetzt
14	0,032	0,0128	5 : 2	0,0113	Ausmaß nicht ermittelt	Genau wie Nr. 2; hierauf Zugabe von etwas OxH_2, wodurch ein Teil des braunen Niederschlages zu klarer brauner Lösung gelöst wird →
15	0,032	0,0028	5 : 2	0,0113	—	Siehe Nr. 14; nach Filtration der klaren braunen Lösung etwas $HgCl_2$ zugesetzt →

scheinungen verantwortlich ist, die an „aktiver Oxalsäure" beobachtet worden sind. Daß diese Molgattung das Radikal Ox^- ist, darf als so gesichert gelten, als es eine „Chemie der Radikale" überhaupt zuläßt[28].

Eine weitere reduzierbare Molgattung (= X; siehe S. 701), deren Reduktion durch Oxalsäure (Ox^{2-}) an die Gegenwart höherer Oxydationsstufen[29] von Mangan gebunden ist, ist *Sauerstoff*. Während Oxalsäure-

[28] Die bruttogemäß gleiche Reaktion der Reduktion von $HgCl_2$ zu Hg_2Cl_2 durch Ox^{2-} spielt die wesentliche Rolle in dem *Eder*schen Aktinometer [S.-B. Akad. Wiss. Wien **80**, 636 (1879)], wobei in Schaffung von Ox^- Licht gewissermaßen die Rolle von Mn^{3+} übernimmt; siehe zu diesem Gegenstand etwa *E. K. Rideal* und *R. G. W. Norrish*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **103**, 342, 366 (1923). — *W. E. Roseveare* und *A. R. Olson*, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1716 (1929). — *W. E. Roseveare*, ebenda **52**, 2612 (1930). — *G. H. Cartledge* und *T. G. Djang*, ebenda **55**, 3214 (1933). — *G. H. Cartledge* und *S. L. Goldheim*, ebenda **55**, 3583 (1933). — *F. Krause* und *K. Berge*, J. prakt. Chem., N. F. **136**, 257 (1933).

[29] Daß bei mittleren Oxydationsstufen des Mangans diesfalls einfach eine Art „Metallo-Metalli-Katalyse" der (sonst nicht beobachtbaren) $OxH_2 + O_2$-Reaktion vorliegt, indem Aufoxydation durch Sauerstoff im Wege von Reduktion mittels Ox^{2-} rückgängig gemacht wird, ist nicht wahrscheinlich, weil Sauerstoff mittlere Oxydationsstufen des Mangans nicht zu oxydieren

8	9
(Hg_2Cl_2)	Bemerkung
Null	Vgl. Nr. 11; nach Beendigung der $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$-Reaktion keine Kalomelbildung
Bildung	Sofortige Bildung von Kalomel bei Einpipettieren der $HgCl_2$-Lösung in die braune Manganisalzlösung; Vermehrung des Ausmaßes an Kalomel im Zuge der Verblassung
Sofortige Bildung	Der Zusammenhang zwischen Kalomelbildung und der Gegenwart eines Überschusses an OxH_2 während Reduktion der Manganistufe (Komplexbildung; siehe oben Nr. 5) ist augenfällig

scheint. Hingegen muß wohl ein derartiger Mechanismus angenommen werden zur Deutung der schon frühzeitig beobachteten Luftunbeständigkeit von Ox^{2-}-Lösungen in Gegenwart der *niedrigsten* Oxydationsstufe, von Mangano-Ion ($MnSO_4$), wenn anders nicht Existenz einwertiger Manganionen [*W. Manchot* und *R. Gall*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 191 (1927); **61**, 1135 (1928); *G. Grube* und *W. Brause*, ebenda **60**, 2273 (1927); *H. Taube* (siehe Anm. 2)] in Betracht gezogen würde, wofür indessen kaum Anlaß vorliegt. — Die Fähigkeit von Oxalsäure und ihren Salzen, in ihren Lösungen durch Luft unter bestimmten Verhältnissen oxydiert zu werden, hat mit Rücksicht auf deren Verwendung als Titerlösungen insbesondere im Rahmen der analytischen Chemie erheblichem Interesse begegnet [*W. P. Jorissen*, Maandbl. Natuurw. **20**, 100 (1898); Z. angew. Chem. **1899**, 521; *W. P. Jorissen* und *L. Th. Reicher*, Z. physik. Chem. **31**, 142 (1899); Z. Farben-, Textilchem. **2**, 431 (1900); Chem. Zbl. **1904 I**, 359; *W. M. Gardner* und *B. North*, J. chem. Soc. London **23**, 599; *Richardson*, ebenda **65**, 450]. Ist solcher Angriff durch Sauerstoff (Luft) etwa spurenweiser Gegenwart von Mangano-Ionen zuzuschreiben, so scheint sich in der Tat eine Mn^{2+}-Mn^{3+}-Katalyse auszubilden, nämlich in Bruttoform die Reaktionenfolge:

$$O_2 + 4\,Mn^{2+} + 4\,H^+ \rightarrow 4\,Mn^{3+} + 2\,H_2O$$

$$2\,(2\,Mn^{3+} + Ox^{2-} \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 2\,CO_2)$$

$$O_2 + 2\,Ox^{2-} + 4\,H^+ \rightarrow 4\,CO_2 + 2\,H_2O,$$

wobei für die Oxydation durch O_2 die oben näher ausgeführte Reaktionen-

und Oxalatlösungen im Dunkeln praktisch völlig luftbeständig sind, tritt unter Umständen ein auf Oxydation durch Sauerstoff zurückzuführender Mehrverbrauch an Oxalsäure auf, wenn $KMnO_4$, MnO_2, Mn^{3+}-Salz in Gegenwart von Sauerstoff (Luft) mittels Oxalsäure titriert[30] werden, wobei gelegentlich auch Bildung von H_2O_2 bemerkbar wird[31].

In Verfolg des kürzlich von mir entwickelten Mechanismus[32] der Oxydation durch Sauerstoff würde der über Ox^- und O_2 verlaufende Reaktionsteil, in Anschluß an Ox^--Bildung

$$4\,(Mn^{m+} + Ox^{2-} \rightarrow Mn^{(m-1)+} + Ox^-),$$

über folgende Schritte vor sich gehen:

$$O_2 + OH^- \rightarrow O_2^- + OH \qquad O_2 + Ox^- \rightarrow O_2^- + 2\,CO_2$$

$$Ox^- + O_2^- \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,O^-$$

$2\,(O^- + H^+ \rightarrow OH)$	$2\,O^- \rightarrow O_2^{2-}$
3 bzw. $2\,(Ox^- + OH \rightarrow 2\,CO_2 + OH^-)$	$O_2^{2-} + 2\,H^+ \rightarrow H_2O_2$
$2\,(OH^- + H^+ \rightarrow H_2O)$	1 bzw. $0\,(Ox^- + OH \rightarrow 2CO_2 + OH^-)$
$4\,Ox^- + O_2 + 4\,H^+ \rightarrow 8\,CO_2 + 2\,H_2O$	$2\,Ox^- + O_2 + 2\,H^+ \rightarrow 4\,CO_2 + H_2O_2$

Im Sinne dieser Reaktionsverzweigung täuscht, analog der Reaktion von Merkurichlorid, auch die an die Gegenwart höherer Manganstufen gebundene, bruttogemäß durch OxH_2 bewirkte Reduktion von Sauerstoff, sei es zu Wasser, sei es zu Wasserstoffsuperoxyd, das Vorliegen einer „Oxalsäure" vor, die als „aktive Modifikation" zu bezeichnen vor der Entwicklung unserer Kenntnis von der Chemie und Kinetik der Radikale gewiß naheliegend war.

Zusammenfassung.

Es wird der Mechanismus der Umsetzung zwischen Oxalsäure und Permanganat entwickelt, dessen wesentlichstes Kennzeichen innerhalb eines sich aus zahlreichen Einzelschritten zusammensetzenden Reaktionsgetriebes die Betätigung des Radikals $(COO)_2^-$ zu sein scheint. Diesem Radikal, dem primären Oxydationsprodukt von $(COO)_2^{2-}$ in einer

folge gelten mag, während die Reduktion durch Ox^{2-} wohl sicherlich in Stufen über Ox^- verläuft.

[30] *K. Schröder*, Z. öffentl. Chem. **16**, 270, 290 (1910); Chemiker-Ztg. **27**, 1474 (1914). — *I. M. Kolthoff*, Z. analyt. Chem. **64**, 185 (1924); Pharmac. Weekbl. **61**, 377, 417 (1924).

[31] *H. Taube*; *H. F. Launer* (siehe Anm. 2); *K. v. Baczko* und *E. Schröer*, Z. Elektrochem. **47**, 801 (1941).

[32] Mh. Chem. **82**, 39, 547 (1951); **83** (1952), im Erscheinen; siehe etwa auch ebenda **82**, 815 (1951).

Reihe von Reaktionslinien, gebunden an die sich automatisch anreichernden Wertigkeitsstufen von Mangan, kommt insbesondere gegenüber dem Permanganation eine viel größere Reaktionsfähigkeit zu als dem unoxydierten $(COO)_2^{2-}$-Ion. Dieses Verhalten, das sich im Rahmen des Gesamtvorganges als Autokatalyse auswirkt, deutet bekannte Erscheinungen in dem in Rede stehenden System.

Ist neben Permanganat noch eine weitere reduktionsfähige Molgattung X vorhanden, so gibt die Verlangsamung der Permanganatreaktion an der Stelle „Manganistufe" Raum zur Aufteilung des $(COO)_2^-$-Radikals zwischen dessen Reaktionen in Richtung der Reduktionen einerseits der Manganistufe, anderseits der Molgattung X. Ist Reduktion der letzteren praktisch lediglich an die Wirksamkeit des genannten Radikals gebunden, so gewährt das Reaktionsbild, beurteilt nach dem Verhalten der Bruttokomponenten des Systems, den Eindruck des Vorliegens „aktiver Oxalsäure". Die an X geknüpften Voraussetzungen sind, wie sich aus der Literatur ergibt, bei Merkurichlorid erfüllt und treffen mit großer Wahrscheinlichkeit auch für Sauerstoff zu; die Mechanismen der Betätigung dieser beiden Molgattungen im Wege ihrer Reduktion werden diskutiert.

Reaktionskinetische Kuriosa.

Von

A. Skrabal, w. M. der Österr. Akad. der Wiss., Graz[1].

(Eingelangt am 22. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

1. Vor kurzem ist von *E. Abel* und *F. Halla*[2] eine Notiz erschienen, die ich nicht unbeantwortet lassen kann. In ihr bezeichnen die Verfasser den Ausdruck „zyklisches System" als „wenig glücklich", sie wenden sich gegen die „*periodischen Reaktionen*" in homogenen Systemen und gegen das von *R. Wegscheider* aufgezeigte „*thermodynamische Paradoxon*". In ihren Ausführungen sehe ich eine Verkennung der Sachlage, welche ich schon früher einmal unmißverständlich dargelegt habe[3].

Unter einem zyklischen System verstehe ich (H, 135 und 191) ein solches von m chemischen Reaktionen, die sich auf eine *geringere* Zahl von n *unabhängigen* Reaktionen zurückführen lassen[4]. Die m Reaktionen können sowohl nicht weiter mehr zerlegbare „Urreaktionen" als auch „Bruttoreaktionen" sein, welch letztere sich aus ersteren zusammensetzen. Die ersteren sind *einfacher* als die letzteren.

Die Sachlage ist nun die, daß man auf alle m Reaktionen des Systems das kinetische Massenwirkungsgesetz anwendet und zusieht, was dabei herausschaut. Diese *erste* Aufgabe ist eine *rein mathematische*. Die *zweite* Aufgabe besteht darin, daß man prüft, ob und inwieweit das Rechenergebnis auch im *Experimente* verifiziert erscheint.

Das Ergebnis der *ersten* Aufgabe bleibt vom Experiment *unberührt*. Die saubere Durchführung der Rechenarbeit behält stets ihren Wert, sie ist für den Rechner und selbst noch für den Nachrechner mit ästheti-

---

[1] Anschrift: Graz, Humboldtstr. 29.

[2] *E. Abel* und *F. Halla*, Mh. Chem. **82**, 637 (1951).

[3] *A. Skrabal*, Homogenkinetik, S. 135ff. Dresden und Leipzig. 1941. Auf diese Monographie ist im Texte mit H unter Angabe der Seitenzahl Bezug genommen.

[4] Vgl. namentlich die Arbeit „Von den unabhängigen Reaktionen", die demnächst in den Mh. Chem. erscheinen soll. **83**, 530 (1952).

schen Empfindungen (H, VI und VII) verbunden, auf die man nicht gerne verzichtet.

2. Die erste Aufgabe ist nur dann *restlos* durchführbar, wenn sich die n Differentialgleichungen in geschlossener Form integrieren lassen. Das ist im allgemeinen nur bei monomolekularen Systemen der Fall (H, 190). Es ist aber zweifellos, daß sich die aus diesen Systemen berechneten Erscheinungen des *Reaktionsablaufes* auf die übrigen Systeme übertragen lassen, denn der Inhalt der polymolekularen Systeme kann nicht weniger reichhaltig sein als der der monomolekularen. Bei den polymolekularen Systemen ist man daher verhalten, entweder mit den Differentialgleichungen zu operieren oder sich auf andere Weise zu helfen, etwa derart, daß man die Mengen einzelner Reaktanten *konstant* setzt und auch im Experimente konstant hält, ein Hilfsmittel, das auch sonst in der Praxis des kinetischen Experiments ausgedehnte Anwendung findet (H, 60ff.).

Die Durchrechnung der monomolekulären Systeme führt nun stets zu *algebraischen Gleichungen*, sie und ihre *Wurzelsätze* regeln den zeitlichen Ablauf des Systems. Besteht das System aus n unabhängigen Reaktionen, so ist auch die algebraische Gleichung vom Grade n.

3. Alle Wurzeln mögen *reell* sein. Darüber hinaus können die n Wurzeln *alle* von *ähnlicher* Größe oder untereinander *alle* von *verschiedener* Größenordnung sein. Im ersteren Falle geht der Ablauf des Systems als *Einakter* vor sich, im letzteren als *n-Akter* in n zeitlich getrennten Zügen. Zwischen diesen beiden Extremen fallen die Zweiakter, Dreiakter usw. (H, 130ff.). Die algebraischen Gleichungen der Mehrakter sind niedrigeren Grades und gehen aus der algebraischen Gleichung des Einakters vom Grade n durch *Entartung* hervor.

E. Abel läßt nur den Einakter gelten, von den Mehraktern sowie von der zwischen zwei Akten liegenden „*umsatzlosen Pause*" will er nichts wissen. Ich habe Herrn Kollegen *Abel* wiederholt eingeladen, meine Rechnungen nachzuprüfen und etwaige Rechenfehler aufzuzeigen[5]. Bisher hat er diesen Einladungen *keine* Folge geleistet.

Die Mehrakter sind *keine* reaktionskinetischen Kuriosa, vielmehr häufige Erscheinungen. Auf ihnen fußt die *Lenkbarkeit* der Reaktionssysteme, die für die chemische Wissenschaft und chemische Technik gleich bedeutsam ist.

4. Ist die algebraische Gleichung vom Grade $n \geqq 2$, so können *konjugiert komplexe Wurzeln* auftreten. Der einfachste Fall ist das System der *drei Tautomeren*:

$$A \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} B \quad (1) \qquad B \underset{4}{\overset{3}{\rightleftarrows}} C \quad (2) \qquad C \underset{6}{\overset{5}{\rightleftarrows}} A \quad (3)$$

[5] Siehe unter anderem *A. Skrabal*, Mh. Chem. 82, 932 (1951).

Da zwischen den drei Reaktionen die Beziehung (1) + (2) + (3) = 0 besteht, sind von den 3 Reaktionen nur 3 — 1 = 2 unabhängig oder $n = 2$.

Die diesbezüglichen Differentialgleichungen haben voneinander unabhängig und fast gleichzeitig *R. Tambs Lyche*[6] und der Schreiber dieser Zeilen[7] integriert und gezeigt, daß der Ablauf des Systems ein *periodischer* ist, sowie die Wurzeln der algebraischen Gleichung zweiten Grades *konjugiert komplex* sind.

Darüber hinaus habe ich dargetan, daß der Ablauf der zwei unabhängigen Reaktionen nach der Art *gedämpfter Schwingungen* erfolgt. Es existiert eine bestimmte Schwingungsdauer bzw. Frequenz und ein bestimmtes Dämpfungsverhältnis. Die Dämpfung ist eine gewaltige. Das kleinst mögliche Dämpfungsverhältnis im Falle der drei Tautomeren ist

$$D = e^{\pi\sqrt{3}} = 231,$$

also immer noch groß gegenüber $D = 1$ für ungedämpfte Schwingungen, so daß sich die Schwingungen *praktisch* wie aperiodische Vorgänge verhalten

5. In einem Briefe mit dem Datum vom 4. März 1930 schrieb mir *R. Wegscheider*: „Sie haben in Ihrer Festrede[8] bei meinem 70. Geburtstag gesagt, daß meine kinetischen Arbeiten noch nicht ausgeschöpft seien. Sie können sich denken, daß es mich sehr gefreut hat, daß Sie insbesondere durch Ihre schöne Arbeit über die Theorie der periodischen Reaktionsgeschwindigkeiten gezeigt haben, daß dies richtig ist. Ich glaube, daß Sie die Frage der periodischen Reaktionsgeschwindigkeiten vollständig erledigt haben. Ich habe selbst vor einigen Jahren an diesen Dingen herumgerechnet, sowohl im Hinblick auf die periodischen Reaktionsgeschwindigkeiten, als auch, um zu sehen, ob man die *Baur*schen Arbeiten erklären könne, bin aber infolge Zeitmangels stecken geblieben."

Die schwingenden Reaktionen sind ein reaktionskinetisches *Kuriosum*, das im Experimente zwar *selten*, aber dennoch zu beobachten ist[9]. Bei ihnen verlaufen einzelne Reaktionen zeitweilig *gegen* ihre Affinität. In letzterer Hinsicht erinnern sie an die „energetisch gekoppelten Reaktionen" von *W. Ostwald*[10]. Hierher gehören die sogenannten Autoxydationen, auch hier wird der oxydierende Sauerstoff auf das Niveau des

---

[6] *R. Tambs Lyche*, Norske Vidensk. Selsk. Skrifter 1928, Nr. 4 (1929).
[7] *A. Skrabal*, Z. physik. Chem., Abt. B **6**, 382 (1930).
[8] Österr. Chemiker-Ztg. **32**, 175 (1929).
[9] Siehe etwa *R. Kremann*, Chem. Vorträge **19**, 289 (1913).
[10] *W. Ostwald*, Z. physik. Chem. **34**, 248 (1900).

Ozons oder des Wasserstoffsuperoxyds *gehoben*, etwa nach den Bruttoreaktionen ($n = 2$):

$$2\,R + O_2 = 2\,R\,O,$$

$$3\,O_2 = 2\,O_3,$$

wo R ein Reduzens ist.

Die Autoxydationen entsprechen *Zweiaktern*. Hier *bildet* sich im ersten raschen Akte *Ozon*, im zweiten, langsameren Akte verwandelt sich letzteres im Sinne der Affinität zu *Sauerstoff*. Der Energielieferant während des ersten Aktes ist die Oxydation von R durch O_2. Bei den schwingenden Reaktionen verlaufen beide Akte interrupierend nebeneinander.

6. *Abel* und *Halla* wollen den periodischen Reaktionsablauf nur für heterogene Systeme gelten lassen, eine Annahme, die *nicht neu* ist[11]. Hierzu möchte ich einmal bemerken, daß zwischen grob-, fein- und molekulardispersen Systemen alle Übergänge existieren und ferner, daß es phänomenologisch auf *dasselbe* hinausläuft, ob nun eine Reaktion an den Phasengrenzflächen oder im Innern der Mischphase statthat. Maßgebend sind immer nur die *relativen* Geschwindigkeiten der Einzelreaktionen und *nicht der Ort*, an welchem sie stattfinden. Bei guter Durchmischung vermag man daher jeder Teilreaktion und ihrer Gegenwirkung bestimmte „Geschwindigkeitskoeffizienten" zuzulegen.

Zwischen den Koeffizienten und den Reaktanten im Endzustande (Endlage) des zyklischen Systems bestehen Beziehungen. Im einfachen Falle der drei Tautomeren lauten dieselben:

$$\left.\begin{aligned} \frac{B}{A} &= \frac{k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6}{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5} = K_1, \\ \frac{C}{B} &= \frac{k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6}{k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6} = K_2, \\ \frac{A}{C} &= \frac{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5}{k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6} = K_3 = \frac{1}{K_1 K_2}. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Jeder der drei Reaktanten im Endzustande läßt sich aus dem Anfangszustande nach *rationalen* Ausdrücken berechnen:

$$\left.\begin{aligned} A &= (k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5)\,\Phi, \\ B &= (k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6)\,\Phi, \\ C &= (k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6)\,\Phi, \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

[11] Vgl. *F. O. Rice* und *O. M. Reiff*, J. physic. Chem. **31**, 1352 (1927). Über den Chemismus der unkatalysierten Zersetzung des H_2O_2 siehe *H. Wieland*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2352 (1921). — *E. Abel*, Mh. Chem. **83**, 422 (1952).

wo

$$(k_1 k_3 + k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_2 k_6 + k_3 k_5 + k_3 k_6 + k_4 k_6)\,\Phi = \\ = a + b + c$$

und a, b, c die Anfangsmengen der Reaktanten sind.

Bei der Division hebt sich das Φ weg und man erhält für den Endzustand die Gl. (4).

Wie *R. Wegscheider*[12] gezeigt hat, muß im simultanen Gleichgewichte, wenn die einzelnen Paare von Gegenwirkungen auch *für sich allein* im Gleichgewichte stehen sollen, die Beziehung gelten:

$$k_1 k_3 k_5 = k_2 k_4 k_6, \tag{6}$$

woraus in der Tat folgt:

$$\frac{B}{A} = \frac{k_1}{k_2} = K_1, \qquad \frac{C}{B} = \frac{k_3}{k_4} = K_2, \qquad \frac{A}{C} = \frac{k_5}{k_6} = K_3. \tag{7}$$

Von den *vielen* Forschern, die sich mit dem Problem befaßt haben[7], war *R. Wegscheider* der *erste*, der die Rolle der Beziehung (6) erkannt hat, ihm zu Ehren soll sie als das „*Prinzip der totalen Reversibilität*" (PTR) bezeichnet werden. Von dem Prinzip sagt *Wegscheider* selbst, daß es *nicht notwendig*, sondern *nur wahrscheinlich* ist.

Ist das PTR *nicht* erfüllt, also

$$k_1 k_3 k_5 \neq k_2 k_4 k_6, \tag{8}$$

so liegen „*Zirkularreaktionen*" vor, die einen *Drehsinn* haben. *E. Baur*[13] nennt sie bezeichnend einen „*Wegscheider-Quirl*".

Zu *einfachen* Formeln für die Stoffverhältnisse im Endzustand gelangt man aber nicht nur auf der Basis des PTR, sondern auch im Falle der „*totalen Zirkularreaktionen*" mit den Koeffizienten $k_2 = k_4 = k_6 = 0$. Alsdann wird

$$\left.\begin{aligned} A = k_3 k_5 \Phi, \quad B = k_1 k_5 \Phi, \quad C = k_1 k_3 \Phi, \\ (k_1 k_3 + k_1 k_5 + k_3 k_5)\,\Phi = a + b + c \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

und

$$\frac{B}{A} = \frac{k_1}{k_3}, \qquad \frac{C}{B} = \frac{k_3}{k_5}, \qquad \frac{A}{C} = \frac{k_5}{k_1}. \tag{10}$$

Dieselben Beziehungen fließen auch aus der Annahme, daß die Geschwindigkeiten unserer drei, nunmehr *irreversiblen* Reaktionen im Grenzzustande einander *gleich* sind[14], also:

$$k_1 A = k_3 B = k_5 C. \tag{11}$$

---

[12] *R. Wegscheider*, Mh. Chem. **22**, 849 (1901); Z. physik. Chem. **39**, 257 (1902). Wenn *Wegscheider* zitiert wird, ist immer diese Arbeit und die Seitenzahl der Mh. gemeint.

[13] *E. Baur*, Beih. Nr. 1 der Vjschr. naturforsch. Ges. Zürich 1944.

[14] Siehe auch *A. Skrabal*, Mh. Chem. **81**, 239 (1950).

R. Wegscheider (S. 854) beweist in eindringlicher und überzeugender Weise die *Möglichkeit* von *Zirkulargleichgewichten*: „Man sieht, daß bei dieser Annahme im ganzen *keine* Änderung der Mengen eintritt, also ‚Gleichgewicht' herrscht. Man sieht ferner, daß auch Gleichgewichte ohne eigentliche Reaktionen mit Gegenwirkung denkbar sind. Ein Gleichgewicht dieser Art ist durchaus möglich. Auf Reaktionen, welche in homogenen Systemen ohne Änderung der Zusammensetzung des Systems erfolgen, läßt sich kein perpetuum gründen, ebensowenig wie auf die Bewegungen, welche die kinetische Theorie der Aggregatzustände in allen Körpern annimmt."

„Für die Ermittlung der Beziehungen zwischen den Gleichgewichtskoeffizienten und den Geschwindigkeitskonstanten[15] können ebenso wie bei einzelnen, auch bei simultanen Gleichgewichten nur die Gesetze der chemischen Kinetik benutzt werden. Denn in den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen kommen die Geschwindigkeitskonstanten nicht vor, wie denn überhaupt die Thermodynamik über Reaktionsgeschwindigkeiten nichts aussagt."

Es gäbe somit zwei Arten von *beweglichen* (kinetischen) Gleichgewichten mit *einfachen* Gleichgewichtsbeziehungen. Die einen sind vom Typus $A \rightarrow B$ und $B \rightarrow A$, die anderen, selteneren, zyklischen, vom Typus $A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$ und $C \rightarrow A$.

Damit sind die theoretischen Bedingungen für den periodischen Reaktionsablauf gegeben, der auch im Experimente beobachtet werden kann In Theorie und Praxis existieren periodische Reaktionen. Sie sind aber *selten* und *seltsam*, also *Kuriosa*.

7. Ein anderes Kuriosum hat *R. Wegscheider*[12] selbst aufgezeigt und als „*thermodynamisches Paradoxon*" bezeichnet. Die Arbeit erschien 1901 in den Wiener Monatsheften. Sie schien *Wilhelm Ostwald*, dem „*Berzelius* der neuerstandenen physikalischen oder theoretischen Chemie", derart bedeutungsvoll, daß er sie in seiner Zeitschrift für physikalische Chemie abdruckte.

Nach *Abel* und *Halla* gibt es kein thermodynamisches Paradoxon. Um das zu „beweisen", gehen sie „der Einfachheit halber" von einem *monomolekularen* System aus. *R. Wegscheider* hat diese Systeme als erster integriert (H, 190), also sehr gut gekannt, aber in diesem Rahmen *kein* Paradoxon gefunden. *Abel* und *Halla* rennen somit mit ihrer Feststellung eine offene Tür ein.

Wie *Diogenes* mit der Laterne *Menschen* gesucht, so hat *Wegscheider* in den Simultansystemen nach *Paradoxa* Ausschau gehalten und unter anderem ein solches in dem folgenden *polymolekularen* System gefunden (H, 143):

[15] Im allgemeinen ist es *jetzt üblich*, von Gleichgewichts*konstanten* und von Geschwindigkeits*koeffizienten* zu sprechen.

$$A \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} B, \tag{1}$$

$$B + C \underset{4}{\overset{3}{\rightleftarrows}} A + D, \tag{2}$$

$$D \underset{6}{\overset{5}{\rightleftarrows}} C. \tag{3}$$

Und wie *Abel* meine Mehrakter *nicht* nachrechnete, so haben *Abel* und *Halla* allem Anscheine nach das Paradoxon von *Wegscheider* nicht nachgerechnet. Es scheint mir daher nicht überflüssig zu sein, Gang und Ergebnis der Rechnung kurz anzudeuten.

Da (1) + (2) + (3) = 0 ergeben, sind von den drei Reaktionen nur 3 — 1 = 2 *unabhängig*. Es ist bei $n = 2$ unserem Belieben anheimgestellt, *welche* zwei der drei Reaktionen wir als die unabhängigen wählen. Mit $n = 2$ ist auch die Zahl der unabhängigen Analysen und die der unabhängigen Reaktanten gleich *zwei*[4].

Wählen wir (1) und (2) mit den Umsatzvariablen y_1 und y_2 als die *unabhängigen* Reaktionen, so gilt, wenn x_1, x_2, x_3 die Umsatzvariablen der *drei* Reaktionen sind, für die Mengen der Reaktanten des Zyklus:

$$A = a - x_1 + x_2 = a - y_1 + y_2,$$
$$B = b + x_1 - x_2 = b + y_1 - y_2,$$
$$C = c - x_2 + x_3 = c - y_2,$$
$$D = d + x_2 - x_3 = d + y_2$$

oder

$$y_1 = x_1 - x_3, \quad y_2 = x_2 - x_3. \tag{4}$$

Ferner gilt für die Reaktanten:

$$A + B = a + b = \text{konst.}, \quad C + D = c + d = \text{konst.} \tag{5}$$

Somit sind A und B und ebenso C und D abhängige Reaktanten, alle übrigen Zweiergruppen sind unabhängig.

Im Endzustande (Gleichgewichte) muß die zeitliche Veränderlichkeit der unabhängigen Reaktanten, etwa A und D, *Null* sein:

$$\left.\begin{aligned} -A' &= k_1 A - k_2 B - k_3 B C + k_4 A D = 0, \\ D' &= k_3 B C - k_4 A D - k_5 D + k_6 C = 0. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Wegscheider eliminiert nach (5) das B und D, aus (6) das C und bekommt derart eine Gleichung, die *zweiten* Grades in A ist. Löst man die quadratische Gleichung nach A auf, so enthält die Lösung eine *Quadratwurzel*, die die konstanten Anfangsmengen a, b, c, d führt und sich *nicht rational* machen läßt. Das berechnete A ist also von a, b, c, d

abhängig, und dasselbe gilt für die übrigen Reaktanten und für die Gleichgewichtsbrüche $B:A$, $AD:BC$ und $C:D$. Die übliche Auffassung des thermodynamischen Gleichgewichtes verlangt von diesen Brüchen, daß sie von den Anfangsmengen *unabhängig* sind. Das Ergebnis der Rechnung ist also ein *thermodynamisches Paradoxon*.

8. Vergleicht man damit den Zyklus der *drei Tautomeren*, so ist zu ersehen, daß die Werte von A, B, C nach (5) in Punkt 6 *rational* sind, und daß das die Anfangsmengen a, b, c enthaltende Φ bei der Bildung der Gleichgewichte $B:A$, $C:B$ und $A:C$ *herausfällt*. Die drei Tautomeren liefern demnach *kein* Paradoxon. *Abel* und *Halla* verstehen unter einem *Wegscheider*schen Paradoxon also etwas ganz *anderes* als *Wegscheider* selbst.

9. *R. Wegscheider* formt den Ausdruck unter der Quadratwurzel geschickt derart um, daß er aus einem *vollständigen Quadrat* und einem *weiteren Gliede* besteht, das der Differenz $k_1 k_3 k_5 - k_2 k_4 k_6$ proportional ist. Setzt man die Differenz Null, das heißt führt man das PTR ein, so ist nunmehr die Wurzel *rational*, und man bekommt für die Werte der Reaktanten:

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{k_2 (a+b)}{k_1 + k_2}, & C &= \frac{k_5 (c+d)}{k_5 + k_6}, \\ B &= \frac{k_1 (a+b)}{k_1 + k_2}, & D &= \frac{k_6 (c+d)}{k_5 + k_6}, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

in Übereinstimmung mit (5), und ferner für den *Endzustand*:

$$\frac{B}{A} = \frac{k_1}{k_2}, \qquad \frac{C}{D} = \frac{k_5}{k_6}, \qquad \frac{AD}{BC} = \frac{k_2 k_6}{k_1 k_5} = \frac{k_3}{k_4}, \tag{8}$$

indem die Anfangsmengen a, b, c, d *herausfallen*.

Der Endzustand entspricht nunmehr der üblichen Auffassung des chemischen Gleichgewichtes. Das Paradoxon ist *verschwunden*.

Ich habe das *Wegscheider*sche Paradoxon *nachgerechnet* und daher auch den ursprünglichen und den von *Wegscheider* umgeformten Wurzelausdruck auf ihre Identität in *allgemeiner Rechnung* zu prüfen versucht. Sie ist sehr langwierig und die Quelle neuer Rechenfehler. Sehr einfach und sehr rasch ist die *numerische* Prüfung auf Identität (H, 58).

10. Für die *drei Tautomeren* sind in Punkt 6 die Formeln (5) für die Reaktanten im Endzustande (Gleichgewichte) die *allgemeinste Lösung* des Problems. Sie impliziert sowohl die Zirkulargleichgewichte als auch den periodischen Ablauf des Systems. Mit den ganz anders gearteten *Systemen der Paradoxa* haben sie nur das gemein, daß sie sich durch die Einführung des PTR „normalisieren" lassen, sie sind nur von der *Art* der Paradoxa oder „à la paradoxa".

Zum Unterschied von den periodischen Reaktionen haben sich — soweit ich sehe — im Experimente noch *keine* Paradoxa gezeigt. Letztere

wären also von einem höheren Grade der Kuriosität. Mit Einführung des PTR in die Rechnung verschwinden *alle* Kuriosa und es resultieren gewöhnliche, alltägliche Erscheinungen.

Was für die *drei* Tautomeren gezeigt wurde, gilt für *beliebig viele*. Es rührt dies davon her, daß in derartigen Systemen *alle* Umwandlungen *möglich* sind, daß es keine „Nonreaktionen" gibt[14].

Kuriosa sind auch die *Baur*schen Phänomene. Ich habe jedoch vor kurzem gezeigt, daß sich diese auf der Grundlage des klassischen Massenwirkungsgesetzes sehr wohl *erklären* lassen[16].

11. Von den hier dargelegten Problemen sagen *Abel* und *Halla*, daß sie von *R. Wegscheider* „mit tiefer, vielleicht mit allzu tiefer Gründlichkeit" behandelt worden sind. Ich bin der Anschauung, daß in puncto Gründlichkeit ein Zuviel noch niemals geschadet hat, wohl aber ein Zuwenig. Von den *Wegscheider*schen Arbeiten habe *ich* gesagt[17]: „Die *Wegscheider*schen Schriften sind keine leichte Lektüre, ihr Inhalt muß schwer, sehr schwer erarbeitet werden." Mir will es scheinen, daß hierin der Gegensatz unserer Standpunkte am deutlichsten zum Ausdruck kommt.

Zusammenfassung.

Die in der chemischen Kinetik seltenen und seltsamen, aber grundsätzlich möglichen und zu einem „Gleichgewicht" führenden Erscheinungen werden als „*Kuriosa*" bezeichnet. Hierher gehören die Zirkularreaktionen, der periodische Reaktionsablauf und das *Wegscheider*sche Paradoxon. Sie werden charakterisiert und es werden die Bedingungen aufgezeigt, unter welchen sie rechnungsmäßig in Erscheinung treten.

[16] *A. Skrabal*, Mh. Chem. **82**, 107 (1951).
[17] *A. Skrabal*, Mh. Chem. **65**, 269 (1935).

Über eine Methode zur Analyse von Säurechloriden.

Von

D. Klamann.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 8. März 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1952.)

Im Zusammenhang mit Arbeiten, für deren Durchführung eine genaue Ermittlung des Gehaltes an freiem Chlorwasserstoff in Säurechloriden erforderlich war, konnte eine Methode der maßanalytischen Bestimmung mit organischen Titerflüssigkeiten ausgearbeitet werden, die ihre Brauchbarkeit inzwischen oft bewiesen hat. Da einerseits die Gehaltsbestimmung eines Säurechlorids häufig (z. B. bei höheren oder komplizierteren Carbonsäurechloriden) eine wichtige Rolle spielen kann und die Methode anderseits außer der hier berichteten Anwendung in entsprechender Modifizierung sicher auch für andere Analysen verwendbar sein wird, soll kurz über diese Arbeitsweise berichtet werden.

M. Pesez und *R. Willemart*[1] haben als einzige eine Methode zur Bestimmung der freien Salzsäure und organischen Säure in einem Carbonsäurechlorid angegeben. Nach dieser werden aus zwei Einwaagen drei Titrationswerte erhalten, aus denen die Prozente für Säurechlorid, freie organische Säure und Chlorwasserstoff nach drei verschiedenen Formeln errechnet werden. Der Gehalt an freien Säuren wird also nicht direkt bestimmt, sondern als Differenz erheblich größerer Titrationswerte ermittelt. Benzoylchlorid gab hierbei Werte, die der von den Autoren angegebenen Genauigkeit entsprachen (Summe zwischen 98 und 101,1%). Bei p-Toluolsulfochlorid betrug der ermittelte Wert für den freien Chlorwasserstoff nur die Hälfte des tatsächlichen. (Die für die Bestimmung des Sulfochlorids nötigen Abänderungen der Methode von *Pesez* und *Willemart* siehe im experimentellen Teil.) Vor allem aber ist z. B. zur Bestimmung des freien Chlorwasserstoffs allein die Durchführung des ganzen Analysenganges erforderlich.

[1] Bull. Soc. chim. France (5) **15**, 479 (1948).

Aus vorgenannten Gründen wurde daher zur Vereinfachung eine direkte Bestimmung des freien Chlorwasserstoffs versucht. Wie bereits vor einiger Zeit mitgeteilt, läßt sich die Methode zur Bestimmung von Sulfochloriden mit Hilfe von wasserhaltigem Pyridin[2] prinzipiell auch zur Gehaltsermittlung von Carbonsäurechloriden verwenden, doch ist hier eine Titration des beigemengten ionogenen Chlors mit wäßrigen Titerlösungen nicht möglich. Es wurde daher untersucht, wie weit es mit Hilfe organischer Titerflüssigkeiten möglich ist, das vorhandene ionogene Chlor ohne Erfassung des organisch gebundenen bei ähnlicher Arbeitsweise wie bei Titrationen mit wäßrigen Maßflüssigkeiten (z. B. nach *Volhard*[3] usw.) zu bestimmen. Außerdem sollte die Methode aber auch zur Ermittlung des Gehaltes an Säurechlorid und organischer Säure geeignet sein. Als organische Titerflüssigkeiten wurden daher zunächst Aceton oder Dioxan vorgesehen, die sowohl Silbernitrat als auch Ammoniumrhodanid lösen, anderseits aber selbst vollständig wasserlöslich sind, so daß anschließend Titrationen in wäßrigem Medium ohne neue Einwaage möglich sind.

Nachdem die im Versuchsteil kurz beschriebenen Erfahrungen bei der Herstellung und Anwendung acetonischer Titerlösungen gesammelt worden waren, wurden diese zunächst bei reinen anorganischen Halogeniden erprobt. Hierbei konnte festgestellt werden, daß sich Kaliumjodid, wasserfreies Eisenchlorid, Chlorwasserstoff und das in Aceton allerdings schon sehr wenig lösliche Kaliumbromid sehr genau mit diesen Titerlösungen bestimmen ließen. Es konnte hierbei sowohl in der Art nach *Gay-Lussac*[4] als auch nach *Volhard*[3] unter Rücktitration mit einer acetonischen Ammoniumrhodanidlösung verfahren werden (vgl. Tabelle 1). Nach diesem Ergebnis wurde die Bestimmung von Chlorwasserstoff in Säurechloriden in gleicher Weise durchgeführt; die Resultate waren ebenfalls befriedigend (siehe Tabelle 2).

Zur weiteren Bestimmung des Säurechlorids konnte die acetonische Titrationslösung oder auch eine neue (entsprechend gewählte) Einwaage mit Pyridin und Wasser versetzt und mit wäßriger Silbernitratlösung titriert werden, wodurch der Gehalt an Säurechlorid bestimmt werden konnte[2]. Da sich gezeigt hatte, daß sich sowohl anorganische wie orga-

---

[2] *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 470 (1951). — Vgl. hierzu die Bestimmung geringer Wassermengen mit Acetylchlorid-Pyridin: *D. M. Smith* und *W. M. D. Bryant*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 841 (1935), *H. P. Kaufmann* und *S. Funke*, Fette u. Seifen **44**, 386 (1937), *H. Finken* u. *H. Hölters*, ebenda, **46**, 70 (1939) und *H. Levin*, *K. Uhrig* und *F. M. Roberts*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 212 (1945).

[3] Liebigs Ann. Chem. **190**, 23 (1878). — Vgl. auch *F. P. Treadwell*, Analytische Chemie, 11. Aufl., Bd. II, S. 614. 1943.

[4] Vgl. hierzu *F. P. Treadwell*, l. c., S. 609.

nische Säuren in Gegenwart freien Pyridins mit Natronlauge gegen Phenolphthalein titrieren lassen, konnte in einem äquivalenten Teil der mit wäßrigem Pyridin verseiften Lösung die Gesamtsäure in dieser Weise bestimmt werden, woraus sich leicht der Gehalt des Säurechlorids an organischer Säure errechnete[5]. Enthielt das Säurechlorid auch andere verseifbare Anteile, wie z. B. Ester, so konnte deren Gehalt durch Bestimmung der Verseifungszahl und entsprechende Berechnung ebenfalls gut ermittelt werden. Bei Anwesenheit von Estern war bei der Verseifung mit wasserhaltigem Pyridin stärkere Erwärmung zu vermeiden, da sonst leicht Reaktion des Pyridinhydrochlorids mit dem Ester eintreten konnte[2].

Die im Versuchsteil beschriebenen Beispiele zeigen die Brauchbarkeit der Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung von Säurechloriden und die Verwendbarkeit organischer Stoffe als Titerflüssigkeiten. Über weitere Beobachtungen bei der Anwendung acetonischer Titer wird im experimentellen Teil berichtet.

Experimenteller Teil.

a) Analyse eines rohen p-Toluolsulfochlorids als Testsubstanz.

Rohes p-Toluolsulfochlorid wurde genau eingewogen, mit zirka 30 ccm Wasser gut aufgeschlämmt, filtriert, mit Wasser gewaschen und im Filtrat die Gesamtsäure mit chlorfreier 0,1 n NaOH titriert. Anschließend wurde mit Salpetersäure angesäuert, mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung im Überschuß versetzt, aufgekocht, abgekühlt und nach Zusatz einiger Tropfen Ferriammonsulfatlösung mit 0,1 n NH_4SCN zurücktitriert. Letztere Titration ergibt die freie Salzsäure, die Differenz beider Werte den Gehalt an Sulfosäure.

Der Gehalt an Sulfochlorid bzw. das Gesamtchlor wurde in einer 2. Einwaage mit Hilfe von wäßr. Pyridin bestimmt[2].

1. Einwaage: 1,6347 g; 8,64 ccm 0,1 n NaOH,
2,15 „ 0,1 n $AgNO_3$,
das sind freie Sulfosäure 9,1%,
„ Salzsäure 0,48%.

2. Einwaage: 0,4966 g; 24,22 ccm 0,1 n $AgNO_3$;
somit: p-Toluolsulfochlorid 90,5%.

b) Anwendung der Methode von Pesez und Willemart[1].

Über die genaue Durchführung dieser Analyse siehe das Original[1]. Die Titrationen mit Lauge konnten mit Phenolphthalein statt Bromthymolblau als Indikator durchgeführt werden, da keine gefärbten Lösungen vorlagen.

Titration von p-Toluolsulfochlorid. Bei der Titration der Dioxanlösung mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphthalein konnte der Indikator erst zugesetzt werden, wenn bereits Lauge im Überschuß vorhanden war, da sonst Veresterung der phenolischen Hydroxylgruppe desselben unter bleibender Entfärbung eintrat. Der Überschuß an Lauge wurde dann mit 0,1 n H_2SO_4

[5] Ein eventueller Gehalt des Säurechlorids an Säureanhydrid wird hierbei ebenfalls als organische Säure bestimmt.

zurücktitriert. Die Versuche ergaben, daß diese Titration bei Sulfochloriden mit 0,1 n Lauge nur dann quantitativ verläuft, wenn mit einem Laugenüberschuß einige Zeit (etwa 45 Min.) zum Sieden erhitzt wird. Es muß also praktisch eine Verseifungszahl gemacht werden. Die Chlortitration und die Titration der mit Anilin versetzten Probe wurde wie im Original durchgeführt.

1. Einwaage: 0,1714 g; 17,56 ccm 0,1 n NaOH,
8,30 „ 0,1 n $AgNO_3$.

2. Einwaage: 0,3185 g; 17,39 „ 0,1 n NaOH,
das sind Sulfochlorid 91,22%,
Sulfosäure 10,64%,
Salzsäure 0,21%.

Titration von Benzoylchlorid.

1. Einwaage: 0,1274 g; 18,25 ccm 0,1 n NaOH,
9,13 „ 0,1 n $AgNO_3$.

2. Einwaage: 0,2259 g; 16,46 „ 0,1 n NaOH,
das sind Säurechlorid 98,95%,
Benzoesäure 1,46%,
Salzsäure 0,47%.

Zu diesen Bestimmungen vgl. die Werte in Tabelle 2.

c) Bestimmung mit acetonischen Titern.

Zur Herstellung eines acetonischen $AgNO_3$-Titers wurde gepulv. $AgNO_3$ etwa 1 bis 2 Stdn. mit der entsprechenden Menge Aceton unter Rückfluß gekocht, abkühlen gelassen und filtriert. Um ein Verdunsten des Acetons weitgehendst zu verhindern, wurden Vorratsflaschen mit automatischen Büretten zum Aufbewahren der Lösungen verwendet. Der Titer der $AgNO_3$-Lösung wurde am besten nach Versetzen mit Wasser mit Hilfe einer wäßr. 0,01 n NH_4SCN-Lösung bestimmt und nach den erhaltenen Werten eine entsprechende Menge NH_4SCN in Aceton gelöst, um eine Maßflüssigkeit von entsprechendem Titer zu erhalten. Auch die Bestimmung des Wirkungswertes der beiden Titer wurde am günstigsten unter Wasserzusatz durchgeführt.

Bei diesen Vorarbeiten wurde festgestellt, daß sich Ferriammonsulfat und Ferrisulfat nur langsam in Aceton lösen, so daß es vorteilhaft war, diese Indikatoren sofort in einem der Titer mitzulösen und gegebenenfalls eine gesättigte Lösung derselben in reinem Aceton als Lösungsmittel für die Einwaage zu verwenden. Weiter konnte der Endpunkt auch durch Tüpfeln mit Ferriammonsulfatpapier bestimmt werden.

Bei der Titration der anorganischen Halogenide flockte das Silberhalogenid beim Äquivalenzpunkt aus der vorher trüben Flüssigkeit aus, wodurch der Endpunkt ersichtlich wurde. Es konnte aber auch mit einer acetonischen NH_4SCN-Lösung zurücktitriert werden. Die Werte lagen durchwegs bis zu etwa einem Relativprozent zu hoch.

Die Titration der Säurechloride wurde analog durchgeführt. Der Gehalt an Säurechlorid und freier organ. Säure wurde nach Verseifen mit Pyridin[2] oder bei Abwesenheit anderer chlorhaltiger oder verseifbarer Substanzen auch mit Lauge durch Titration des Gesamtchlors und der Gesamtsäure

ermittelt. Acetylchlorid gab bei der Titration mit aceton. $AgNO_3$-Lösung etwas schwankende Werte.

Tabelle 1. Titration anorganischer Halogenide mit acetonischen Titerlösungen.

Halogenid	Einwaage g	0,01 n aceton. $AgNO_3$ ccm	Gef. Halogenid g	Gef. Halogenid %
KJ.....	0,0263	15,94[6]	0,02646	100,6
KJ.....	0,0347	21,01[7]	0,03488	100,5
HCl	0,00953[8]	26,31[6]	0,009594	100,7
HCl	0,00953[8]	26,21[7]	0,009557	100,3
$FeCl_3$.....	0,0285	17,76[6]	0,02881	101,1
$FeCl_3$.....	0,0312	19,32[7]	0,03134	100,45

Tabelle 2. Gehaltsbestimmungen von Säurechloriden mit Hilfe acetonischer Titerlösungen.

Säurechlorid	Einwaage g	0,01 n acet. $AgNO_3$ ccm	HCl %	Säurechlorid %	Organ. Säure %	Summe %
Benzoylchlorid[9]	0,4435	6,08	0,50	98,63	1,28	100,41
p-Nitrobenzoylchlorid.	0,9259	0,68	0,027	99,54	0,35	99,91
Ölsäurechlorid	0,5680	10,80	0,693	75,38	23,72	99,79
p-Toluolsulfochlorid[10] .	0,7244	9,14	0,46	90,53	9,08	100,07
Benzolsulfochlorid	1,1847	1,69	0,052	99,61	0,18	99,84
Äthansulfochlorid	1,0258	2,21	0,079	99,42	0,35	99,85
n-Butansulfochlorid ..	1,1374	1,96	0,063	99,15	0,47	99,68

Außer der beschriebenen Durchführung ließ sich prinzipiell auch Kaliumchromat als Indikator verwenden; obwohl es in Aceton praktisch unlöslich ist, ließ sich eine Rotfärbung der in Aceton suspendierten Kristalle bei Vorhandensein eines Silbernitratüberschusses erkennen. Kaliumjodid konnte mit Hilfe dieses Indikators ebenfalls sehr genau titriert werden, bei p-Toluolsulfochlorid wurden keine genauen Werte erhalten. Außer den genannten ließen sich auch Adsorptionsindikatoren, wie z. B. Eosin, in aceton. Lösung verwenden.

Zusammenfassung.

Es wird über die Verwendbarkeit organischer Stoffe als Titerflüssigkeiten für Fällungsmaßanalysen berichtet und in diesem Zusammenhang eine Methode zur Gehaltsbestimmung von Säurechloriden mitgeteilt.

[6] Endpunktsbestimmung ohne Indikator analog *Gay-Lussac*.

[7] Endpunktsbestimmung durch Rücktitration mit aceton. NH_4SCN-Lösung analog *Volhard*.

[8] Lösung von HCl in Aceton von bekanntem Gehalt.

[9] Vgl. unter b.

[10] Vgl. unter a und b.

Polymerisationskinetische Versuche mit α-Azoisobuttersäurenitril und Benzoylperoxyd an Styrol zur Aufklärung der Geschwindigkeit von Start- und Übertragungsreaktion.

Von

J. W. Breitenbach und **A. Schindler.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 10. März 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1952.)

Bei der Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der Geschwindigkeit der Zersetzung von Acylperoxyden in Styrollösung und der der dadurch hervorgerufenen Polymerisation hat es sich ergeben, daß keineswegs alle durch den Zerfall des Peroxyds entstandenen Radikale eine Radikalkette starten[1]. Allerdings ist die Peroxydzersetzung keine einfache Reaktion, denn neben dem eigentlichen monomolekularen Zerfall findet noch Zersetzung des Peroxyds durch Reaktion mit den primären Radikalen und den wachsenden Ketten in einem von der Natur des Peroxyds und von seiner Konzentration abhängigem Ausmaß statt. Es ist also nicht leicht, das genaue Verhältnis zwischen der Zahl der primär gebildeten Radikale und der von ihnen gestarteten Ketten experimentell zu bestimmen. Günstiger scheinen in dieser Hinsicht die Verhältnisse beim α-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) zu liegen, das streng nach erster Ordnung zerfällt und, nach den vorhandenen kinetischen Messungen zu schließen, keine sekundären Zersetzungsreaktionen zeigt[2,3]. Es schien uns daher lohnend, an dieser Substanz den Zusammenhang zwischen Zersetzung und Polymerisationsanregung zu studieren.

Die mangelnde Fähigkeit des AIBN, durch Radikale zersetzt zu werden, läßt es auch als aussichtsreich erscheinen, durch quantitativen Vergleich des Verhaltens von Benzoylperoxyd (BP) und AIBN bei der

---

[1] Vgl. *J. W. Breitenbach*, Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 222 (1951).

[2] *C. G. Overberger, M. T. O'Shaugnessy* und *H. Shalit*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2661 (1949).

[3] *K. Ziegler, W. Deparade* und *W. Meye*, Liebigs Ann. Chem. **567**, 141 (1950).

Styrolpolymerisation einen genauen Aufschluß über das Ausmaß von Reaktion zwischen der wachsenden Polystyrolkette und BP (Übertragungsreaktion) zu erhalten. Versuche von *Breitenbach* und *Bremer*[4] bei 20° hatten gezeigt, daß eine solche Reaktion stattfindet[5]. *Mayo, Gregg* und *Matheson*[6] haben bei 60° die Übertragungskonstante für BP aus der Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades von der Konzentration des Peroxyds bestimmt. Dabei kommt es auf eine möglichst genaue Bestimmung der Molgewichte der Polymerisate an. Infolge der bekannten Schwierigkeiten einer exakten osmotischen Molekulargewichtsbestimmung beim Polystyrol ist diese Genauigkeit aber nicht so groß wie es wohl wünschenswert wäre. Polymerisationsversuche mit AIBN und BP bei gleicher Temperatur und solchen Konzentrationen, daß Polymerisate mit gleicher Grundviskosität (die ja experimentell sehr genau bestimmt werden kann) entstehen, müssen auch hier eindeutige Ergebnisse liefern.

Substanzen und Experimentelles.

Das verwendete Styrol war ein reines, technisches Produkt, das kurz vor der Verwendung jeweils unter Stickstoff im Vak. destilliert wurde. Das AIBN war zweimal aus Äthanol umkristallisiert worden und konnte nach den Ergebnissen der Stickstoffbestimmung als 100%ig betrachtet werden. BP wurde zur Reinigung aus Chloroformlösung mit Äthanol gefällt und erwies sich bei der Titration als 99,2%ig. Chrysenchinon wurde ebenfalls durch Umkristallisation gereinigt.

Die Zerfallsgeschwindigkeit des AIBN wurde durch Messung des entwickelten Stickstoffvolumens gemessen. In einem mit etwa 2 kg Kohlensäureschnee gefüllten Kugeldewar wurde CO_2 entwickelt und unter Zwischenschaltung eines empfindlichen Strömungsmanometers durch die Lösung des AIBN geleitet. Der entwickelte Stickstoff wurde in einem Mikroazotometer über 50%iger Kalilauge gemessen. Die Apparatur gab bei weitestgehender Vermeidung von Schlauchverbindungen bei der bei allen Versuchen gleich eingestellten Strömungsgeschwindigkeit von etwa 1,5 Blasen pro Sek. einen Blindwert von 0,003 ccm pro Std., der bei allen Ablesungen als Korrektur angebracht wurde.

Die Zersetzung des AIBN wurde ebenso wie die später beschriebenen Polymerisationsversuche unter Lichtausschluß durchgeführt[3], die Temperaturkonstanz betrug in beiden Fällen $\pm$ 0,05°. Um die störende Schaumbildung des infolge der fortschreitenden Polymerisation viskoser werdenden Styrols zu unterbinden, wurden die meisten Zersetzungsversuche bei Gegenwart eines wirksamen Polymerisationsverzögerers (Chrysenchinon) ausgeführt.

---

[4] *J. W. Breitenbach* und *G. Bremer*, Mh. Chem. **80**, 107 (1949).

[5] Für Polymerisationsversuche bei höherer Temperatur (50 bis 80°) wurde ein Polymerisationsmechanismus ohne Übertragungsreaktion mit dem Peroxyd diskutiert (vgl. Anm. 1).

[6] *F. A. Mayo, R. A. Gregg* und *M. S. Matheson*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1691 (1951).

Seine Gegenwart hat, wie festgestellt wurde, auf die Zerfallsgeschwindigkeit des AIBN selbst keinen Einfluß[7].

Die Berechnung der Zerfallskonstanten erfolgte bei den 50°-Versuchen, bei denen der Gesamtumsatz an AIBN unter 6% lag, aus der Neigung der in diesem Bereich linear verlaufenden Zeit-Umsatzkurve. Bei den 70°-Versuchen wurde die Konstante nach

$$k = \frac{2{,}303}{t} \cdot \lg \frac{v_\infty}{v_\infty - v_t}$$

(v_∞ = das vom AIBN bei 100% Umsatz gebildete N_2-Volumen; v_t = abgelesenes N_2-Volumen zur Zeit t) ermittelt.

Zur Bestimmung von Polymerisationsumsatz und Polymerisationsgrad des Polystyrols wurden die Lösungen in der üblichen Weise im Hochvakuum eingeschmolzen. Das Polystyrol wurde nach erfolgter Reaktion durch Eingießen des Reaktionsgemisches in die 10fache Menge Methanol gefällt, abgenutscht und bei 70° im Vak. über Kieselgel getrocknet. Die Grundviskositäten wurden in Toluollösung bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion.

Die Zerfallsgeschwindigkeit des AIBN wurde bei 50 und 70° jeweils bei 0,5, 1,0 und $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ Mole AIBN/Mol Styrol gemessen. Sie gehorchte dem Gesetz erster Ordnung.

$$k_{50} = 0{,}0107\ \mathrm{h^{-1}}, \qquad k_{70} = 0{,}170\ \mathrm{h^{-1}},$$

entsprechend

$$k = 1{,}29 \cdot 10^{15} \cdot e^{-30.500/R \cdot T}\ \mathrm{sec^{-1}},$$

$$\lg k = 15{,}11 - 6670/T\ \mathrm{sec^{-1}}.$$

Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche gibt Tabelle 1.

Zwei Umstände sind für die Aufstellung von Beziehungen zwischen der Zahl der primär entstandenen Radikale und der der gebildeten Polymermolekel von ausschlaggebender Bedeutung, nämlich die Frage, ob Übertragungsreaktion zwischen wachsender Kette und Monomeren in merklichem Umfang auftritt, und die Art der Abbruchsreaktion zwischen den wachsenden Ketten[1]. Übertragungsreaktionen mit dem Monomeren spielen beim Styrol sicher keine große Rolle; überdies würden sie bewirken, daß die mittlere kinetische Kettenlänge größer ist als der mittlere Polymerisationsgrad der Polymerisate und würden damit eine scheinbare Erhöhung der Wirksamkeit der Radikale ergeben.

Für die Abbruchsreaktion zwischen zwei wachsenden Ketten kommt Disproportionierung oder Addition in Frage, im ersten Fall entspricht einem Radikal eine Kettenmolekel, im letzteren diese zwei Radikalen.

Wie unsere Versuchsergebnisse zeigen, beträgt die Zahl der gebildeten Ketten im Mittel 72% der Zahl der zerfallenden Mole AIBN. Im Falle

[7] Vgl. auch *F. M. Lewis* und *M. S. Matheson*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 747 (1949).

eines Kettenabbruchs durch Radikaladdition gibt das zugleich die perzentuelle Wirksamkeit der Radikale im Polymerisationsstart an, bei Abbruch durch Radikaldisproportionierung ist die Wirksamkeit nur halb so groß, also etwa 36%; treten beide Mechanismen nebeneinander auf, dann liegt auch die Wirksamkeit zwischen diesen beiden Zahlen. Da, wie schon oben erwähnt, durch eventuelles Auftreten von Übertragungsreaktion diese Wirksamkeit nur zu noch kleineren Werten verschoben wird, ist es ganz klar, daß sie niemals einen Wert von 100% erreicht.

Tabelle 1. Zersetzung von AIBN und Polymerisationsanregung.

Polym.-Temp. °C	50	50	50	50	70	70	70
Mole AIBN/Mol Styrol · 10^3	0,531	0,816	1,021	2,124	0,531	1,103	2,124
Polymerisationsdauer Stdn.	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5
Umgesetzte Mole AIBN/Mol Styrol · 10^5 n_A	0,563	0,865	1,08	2,25	4,33	8,99	17,3
Umgesetzter Bruchteil Styrol · 10^3	0,96	1,05	1,17	1,82	2,94	4,12	5,68
Grundviskosität l/g $[\eta]$	0,124	0,111	0,106	0,0774	0,0665	0,0501	0,0381
Mittlerer Polymerisationsgrad $\overline{P}$ [8]	2010	1750	1660	1120	925	650	460
Gebildete Mole Polystyrol/Mol Styrol · $10^5 n_{PS}$	0,477	0,599	0,705	1,62	3,18	6,34	12,35
n_{PS}/n_A	0,85	0,69	0,65	0,72	0,73	0,71	0,72

Dieses Ergebnis hat insofern eine größere Bedeutung, als in letzter Zeit die kinetische Auswertung von Polymerisationsversuchen unter der Voraussetzung vorgenommen wurde, daß die doppelte Zerfallsgeschwindigkeit des AIBN gleich der Startgeschwindigkeit der Polymerisation ist[9].

Matheson und Mitarbeiter verwenden die in Xylollösung bestimmten Zerfallskonstanten des AIBN ($k_{30} = 8{,}9 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{sec}^{-1}$ und $k_{60} = 1{,}01 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{sec}^{-1}$), während nach unseren Messungen für Styrol $k_{30} = 1{,}3 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{sec}^{-1}$ und $k_{60} = 1{,}20 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{sec}^{-1}$ gilt. Nimmt man reinen Additionsabbruch, also 72%ige Wirksamkeit der Radikale an, so würde zufällig etwa wirklich die von *Matheson* der zu niedrigen Zerfallsgeschwindigkeit gleichgesetzte Startgeschwindigkeit zutreffen. Es sei aber angemerkt, daß gegenwärtig noch keineswegs schlüssige Beweise für einen solchen einheitlichen Additionsabbruch vorliegen und daß aus diesem

[8] Berechnet nach $\lg \overline{P} = 4{,}44 + 1{,}247 \lg [\eta]$.

[9] *M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua* und *E. J. Hart*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1700 (1951).

Grund eine wirklich verläßliche Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen nicht möglich ist.

Der Vergleich zwischen der Wirkung der BP und der des AIBN kann mit Hilfe der in Tabelle 2 angegebenen Zahlen durchgeführt werden.

Tabelle 2. Polymerisation mit Anregung durch BP.

Polym.-Temp. °C	Mole BP / Mol Styrol · 10^3	Anfangsgeschwindigkeit h^{-1}	Grundviskosität $[\eta]$ 1/g
50	1,28	0,0072	0,125
50	2,0	0,0083	0,098
70	2,04	0,055	0,055
80	4,5	0,21	0,027

Der Auswertung der Angaben liegt, wie schon bei *Breitenbach* und *Bremer*, nur die Annahme zugrunde, daß die bei gleicher Temperatur mit den beiden Anregern bei reaktionskinetisch praktisch konstanten Bedingungen erhaltenen Polymerisate bei gleicher Grundviskosität gleiche mittlere Polymerisationsgrade besitzen. Bei 50° wurden Polymerisate erhalten, die eine mit zwei AIBN-Polymerisaten identische Grundviskosität haben. Bei 70° kann aus den Angaben von Tabelle 1 auf identische Grundviskosität interpoliert werden, und zwar ergibt sich für $[\eta] = 0{,}055$ l/g:

$$c_{\text{AIBN}} = 0{,}9 \cdot 10^{-3} \quad \text{und} \quad v_2 = 0{,}075\ \text{h}^{-1}.$$

Für 80° ergibt die Extrapolation der bei 50 und 70° bei einer AIBN-Konzentration von $2{,}124 \cdot 10^{-3}$ gemessenen Werte:

$$v_2 = 0{,}261\ \text{h}^{-1} \quad \text{und} \quad [\eta] = 0{,}027\ \text{l/g}.$$

η stimmt mit dem mit BP erhaltenen $[\eta]$-Wert überein. Man sieht, daß in allen Fällen, bei gleichem mittleren Polymerisationsgrad der Polymerisate die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Anregung mit AIBN größer ist als mit BP. *Das beweist, daß tatsächlich das BP eine Übertragungsreaktion mit der wachsenden Kette eingeht.*

Aus den Zahlen der Tabellen 1 und 2 lassen sich natürlich auch quantitative Angaben über das Ausmaß dieser Übertragungsreaktion gewinnen. Allerdings müssen dazu die Zahlenwerte für die mittleren Polymerisationsgrade verwendet werden. Ohne Auftreten einer Übertragungsreaktion (AIBN) gilt für den mittleren Polymerisationsgrad

$$\bar{P} = a \cdot k_2^2 \cdot c_M^2 / k_3 \cdot v_2,$$

bei Übertragungsreaktion mit dem Anreger (BP)

$$\bar{P} = \frac{k_2 \cdot c_M}{(1/a) \cdot (k_3 \cdot v_2 / k_2 \cdot c_M) + k_4 \cdot c_P},$$

worin die einzelnen Größen folgende Bedeutung haben:

c_M Konzentration des Monomeren;
c_P Konzentrations des BP;
k_2 Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion;
k_3 Geschwindigkeitskonstante der Abbruchsreaktion;
k_4 Geschwindigkeitskonstante der Übertragungsreaktion mit Peroxyd;
v_2 Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion;
a ein Faktor, der von der chemischen Natur der Abbruchsreaktion abhängig ist. Für Disproportionierungsabbruch ist $a = 1$, für Additionsabbruch $a = 2$. Treten beide Abbruchsmechanismen nebeneinander auf, so nimmt er entsprechend ihrem Geschwindigkeitsverhältnis Werte zwischen eins und zwei an.

Nach Gleichsetzen der beiden Ausdrücke für $\bar{P}$ erhält man schließlich:

$$\frac{k_4}{k_2} \equiv C = \frac{v_2' - v_2''}{\bar{P}' \cdot v_2' \cdot (c_P/c_M)}.$$

Die einfach gestrichenen Größen beziehen sich auf Anregung mit AIBN, die doppelt gestrichenen auf eine solche mit BP. Es ergeben sich die folgenden Zahlenwerte für C:

50°	0,13 und 0,097
70°	0,18
80°	0,13

Man sieht, daß die Temperaturabhängigkeit der Übertragungskonstante jedenfalls sehr klein ist; allerdings ist die experimentelle Genauigkeit noch zu gering, um darüber quantitative Angaben machen zu können.

Wie schon erwähnt, berechnen *Mayo* und Mitarbeiter[6] die Übertragungskonstante für das BP aus der Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades von der Konzentration des Peroxyds. Sie finden für 60°: $C = 0{,}053$. Durch Interpolation aus unseren Messungen bei 50 und 70° ergibt sich bei 60° für

$c_{\text{AIBN}} = 0{,}53 \cdot 10^{-3}$ $\quad v_2 = 0{,}0242\ \text{h}^{-1}$ $\quad [\eta] = 0{,}090$ l/g

$c_{\text{AIBN}} = 2{,}12 \cdot 10^{-3}$ $\quad v_2 = 0{,}0468\ \text{h}^{-1}$ $\quad [\eta] = 0{,}0537$ l/g

Man kann aus den Messungen von *Mayo* und Mitarbeitern für die gleichen Grundviskositätswerte die folgenden Peroxydkonzentrationen und Polymerisationsgeschwindigkeiten interpolieren, für

$[\eta] = 0{,}090$ l/g $\quad c_P = 1{,}78 \cdot 10^{-3}$ $\quad v_2 = 0{,}0205\ \text{h}^{-1}$

$[\eta] = 0{,}0537$ l/g $\quad c_P = 5{,}93 \cdot 10^{-3}$ $\quad v_2 = 0{,}0375\ \text{h}^{-1}$

Es berechnet sich daraus im Mittel ein Wert für C, der praktisch völlig mit dem von *Mayo* angegebenen übereinstimmt und daher merklich tiefer liegt als die von uns bei den anderen Temperaturen gefundenen Werte.

Nach der gleichen Methode lassen sich auch Angaben über die Übertragungskonstanten einiger von uns schon früher untersuchter Peroxyde machen[10,11]. Man erhält für:

	50°	70°
p-Toluylperoxyd	0,17	0,19
o-Brombenzoylperoxyd	1,0	
α-Thenoylperoxyd	0,23	0,38

p-Toluylperoxyd hat ebenso wie BP, im Gegensatz zu den früher aus der Konzentrationsabhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades gezogenen Schlüssen, doch eine meßbare Übertragungswirkung. Die Übertragungskonstante des o-Brombenzoylperoxyds stimmt etwa mit dem früher gefundenen Wert überein, die des α-Thenoylperoxyds liegt etwas höher. Zur Festlegung völlig exakter Werte sind aber auch hier noch weitere Messungen notwendig.

Wie schon erwähnt, haben *Breitenbach* und *Bremer*[4] Versuche über eine eventuelle Übertragungs- oder Abbruchswirkung durch Vergleich zwischen peroxydangeregter und photochemischer Polymerisation angestellt. Wertet man ihre Versuche in der oben angegebenen Weise aus, wobei die photochemische Polymerisation als übertragungsfrei angesehen wird, so erhält man bei 22° für

Benzoylperoxyd	$C \sim 0{,}1$
o-Chlorbenzoylperoxyd	$C \sim 2$

Diese Werte fügen sich befriedigend dem hier gewonnenen Bild ein.

Zusammenfassung.

Die Geschwindigkeit des Zerfalls des α-Azoisobuttersäurenitrils (AIBN) wird in Styrollösung bei 50 und 70° gemessen, ebenso die Geschwindigkeit der dadurch angeregten Polymerisation und die Grundviskosität der Polymerisate.

Höchstens 72% der durch den Zerfall der Azoverbindung entstandenen Radikale werden zum Start der Polymerisation ausgenützt.

Aus dem Vergleich zwischen der durch AIBN und der durch Peroxyde angeregten Polymerisation werden die Übertragungskonstanten für Benzoylperoxyd sowie einige andere Acylperoxyde berechnet.

[10] *E. Kindl*, Dissertation Wien (1951).

[11] *J. W. Breitenbach* und *H. Karlinger*, Mh. Chem. 82, 304 (1951).

Über die Reduktion alkalischer As(V)-haltiger Lösungen.

Von

N. Konopik und K. Szlaczka.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. März 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 27. März 1952.)

In saurer Lösung läßt sich As(V) wie As(III) quantitativ reduzieren, wenn auch dazu meist längere Zeiten, unter Umständen auch höhere Temperaturen erforderlich sind.

Über das Verhalten von As(V) in *alkalischer* Lösung gegenüber Reduktionsmitteln sind die Meinungen geteilt. Nach *Johnson*[1] entwickelt Blattaluminium aus As(V)-haltigen KOH-Lösungen AsH_3. *Fresenius*[2] und *Dragendorff*[3] geben einerseits die Ansicht wieder, daß man As(V) mittels Al und Lauge zu AsH_3 reduzieren kann, führen aber in den gleichen Werken an anderer Stelle an, daß Arsenate, die frei von As(III) sind, bei der Reduktion in alkalischer Lösung mit Al keinen AsH_3 geben. *Treadwell*[4] schreibt: „Auch in alkalischer Lösung wird As, As_2O_3, As_2O_5 und AsS_3 (Anm.: Soll vermutlich AsS_3^{3-} heißen) durch naszierenden Wasserstoff leicht zu Arsenwasserstoff reduziert, so durch Natriumamalgam, Aluminium oder Devardasche Legierung und Kalilauge. Die Reduktion erfolgt sehr rasch und es kann der Arsenwasserstoff mittels der *Gutzeit*schen Reaktion in wenigen Minuten nachgewiesen werden."

Es findet sich aber auch häufig die Angabe, daß As(V) in alkalischer Lösung *nicht reduzierbar* sei, auch nicht durch naszierenden Wasserstoff. Gestützt auf diese Feststellung hat *Covelli*[5] eine Methode zum Nachweis von Arseniten in Arsenaten ausgearbeitet, indem er zur Reduktion

---

[1] *Gmelin-Kraut*, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. III/2, S. 460. Heidelberg. 1908.

[2] und [3] über Anm. 5a.

[4] Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. I, S. 235. Wien. 1940.

[5] a) Boll. chim. farmac. **48**, 623 (1909); Chem. Zbl. **1909 II**, 1896. b) Chemiker-Ztg. **33**, 1209 (1909); Chem. Zbl. **1910 I**, 302.

elektrolytisch entwickelten Wasserstoff benützt. Nach einer neueren Arbeit[6] kann As(V) in alkalischer Lösung weder mit Natriumamalgam noch mit Aluminium reduziert werden.

Im folgenden beschreiben wir einige Versuche, die unternommen wurden, um diese Unstimmigkeiten und deren Ursachen zu klären.

Experimenteller Teil.

Vorversuche. a) Pufferlösungen von pH 7 bis 13 wurden mit einer 0,25 Grammatome As(V)/l enthaltenden Arsenatlösung (hergestellt durch Auflösen der entsprechenden Menge $Na_2HAsO_4 \cdot 7\,H_2O$, analytical reagent der Fa. *Mallinckrodt*, in Wasser) im Verhältnis 5 : 1 gemischt und mit Na-Amalgam versetzt. Es entwickelte sich in allen Fällen Wasserstoff. Außerdem konnte AsH_3 mit $AgNO_3$-Papier bis pH = 10 nachgewiesen werden. Elementares Arsen trat nicht auf. $Na_2HAsO_4 \cdot 7\,H_2O$ in 0,1 bzw. 1 n NaOH gelöst und mit Natriumamalgam versetzt, ergab ebenfalls AsH_3, aber kein Metall.

b) 0,25 Grammatome As(V)/l wurden in 0,1, 1 und 10 n NaOH gelöst und in einer W-förmigen Zelle der Elektrolyse unterworfen. Als Kathodenmaterial dienten Platin, Stahlblech, Kupfer und Blei. Die Kathodenfläche betrug etwa 6 qcm, die Stromdichten bei 10 V Spannung 0,8 A/qdm (0,1 n), 3,3 A/qdm (1 n) und 5,0 A/qdm (10 n). Bei der 0,1 n NaOH war das $AgNO_3$-Papier bereits nach wenigen Min. braun gefärbt, gleichgültig, welches Kathodenmaterial verwendet wurde. 1 n NaOH zeigte erheblich geringere AsH_3-Entwicklung und mit 10 n NaOH war auch nach 2 Stdn. noch keine Färbung wahrzunehmen.

Der Gedanke lag nahe, daß der bei unseren Versuchen entwickelte AsH_3 aus einer *As(III)-Verunreinigung* des Arsenates stammen könnte. Das verwendete Präparat sollte laut Angabe maximal 0,01% As_2O_3 enthalten, daß heißt in 1 g Präparat sollten sich höchstens 100 γ As_2O_3 befinden. Eine direkte Titration mit 0,01 n $KMnO_4$ zeigte zwar keinen scharfen Endpunkt, ließ aber sicher erkennen, daß es sich um *viel* kleinere As(III)-Mengen handeln mußte. Sodann wurde der spezifische As(III)-Nachweis von *Langhammer* und *Fischer*[7] herangezogen. Dieser beruht auf der Entwicklung von AsH_3 aus As(III)-haltigen, schwach alkalischen Lösungen mit Aluminium, wobei As(V) wegen seiner Nichtreduzierbarkeit in alkalischer Lösung nicht stören soll; der gebildete AsH_3 färbt ein mit $HgBr_2$ getränktes Papier gelb. In Ermangelung von $HgBr_2$ haben wir $HgCl_2$ verwendet, da dies angeblich die Empfindlichkeit der Methode nicht beeinträchtigt[8]. Die Probe auf As(III) fiel in einer 1 Grammatom As(V)/l enthaltenden Lösung von $Na_2HAsO_4 \cdot 7\,H_2O$ (analytical reagent von Mallinckrodt bzw. p. a.-Präparat von Merck)

[6] *M. T. Kozlovskii, R. Z. Vagapova* und *N. N. Zavalishcheva*, ref. in Chem. Abstr. **42**, 4486 i (1948). Orig.: Zavod. Lab. **13**, 549 (1947).

[7] Mikrochem. **34**, 203 (1949).

[8] *Berl-Lunge*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. II/1, S. 638. Berlin. 1932.

negativ aus. Dieses Ergebnis war gleichzeitig ein Beweis dafür, daß unter diesen Bedingungen As(V) tatsächlich nicht reduzierbar ist. Eine 12 γ As(III)/ml enthaltende Lösung zeigte eine kaum merkbare Gelbfärbung. Die Erfassungsgrenze der Methode lag somit zu hoch. — Auch die polarographische Methode erwies sich als zu unempfindlich und erst die Verwendung der amperometrischen Titration[9] brachte die gewünschte Aufklärung. In einer Einwaage von 13,2354 g $Na_2HAsO_4 \cdot 7\,H_2O$ wurden 11,2 γ As(III) gefunden, das sind $\sim$ *0,0001%*.

In der Zwischenzeit waren *halbquantitative* elektrolytische Reduktionsversuche an einer 0,13 Grammatome As(V)/l enthaltenden 0,05 n NaOH durchgeführt worden und hatten ergeben, daß die Reduktion *beliebig* lange fortgesetzt werden kann und daß sich während der ganzen Reaktionsdauer, wenn auch in immer geringerem Maße, AsH_3 bildet. Die Summe der gefundenen AsH_3-Mengen überstieg die unter Zugrundelegung von 0,01% errechnete Verunreinigung an As(III) um ein *Vielfaches*. Reduktionsversuche mit Natriumamalgam führten zu ähnlichen, noch viel ausgeprägteren Ergebnissen. Darüber hinaus wurde bei der Reduktion konzentrierterer As(V)-Lösungen die Abscheidung von elementarem Arsen beobachtet.

Die As(III)-Verunreinigung des Arsenates konnte somit als einzige Ursache für das Auftreten von AsH_3 bei der Reduktion alkalischer As(V)-haltiger Lösungen *nicht* verantwortlich gemacht werden.

Quantitative Reduktionsversuche. Nachdem in der amperometrischen Titration von As(III) die geeignete Analysenmethode gefunden worden war, wurde die *AsH_3-Bildung in Abhängigkeit von der As(V)-Konzentration* bestimmt. Die verwendete Apparatur, sowie die angewandte Arbeitsmethodik sind bereits beschrieben worden[10].

Verwendete Lösungen. 15,6 g $Na_2HAsO_4 \cdot 7\,H_2O$ (analytical reagent von Mallinckrodt) wurden in einem 50-ml-Meßkolben in 2 ml 0,1 n NaOH gelöst und mit 0,1 n Glykokoll aufgefüllt. Alle verwendeten Reagenzien waren quantitativ auf Arsenfreiheit überprüft worden. Die so erhaltene Stammlösung wurde durch Titration getestet und enthielt $\sim$ 1 Grammatom As(V)/l. Die kleineren Konzentrationen wurden durch Verdünnen der Stammlösung mit der Pufferlösung hergestellt. Das pH der Lösungen betrug 8,5. Während bei den Vorversuchen Wasserstoff und gereinigter[11] Stickstoff als Trägergas für AsH_3 mit gleichem Erfolg gedient hatten, wurde nun in Analogie zur Arsenit-Reduktion[10] CO_2 verwendet. Die Reduktionsdauer betrug $1^1/_2$ Stdn. Bei allen Konzentrationen, mit Ausnahme der verdünntesten Arsenatlösungen, trat im Verlauf der Reduktion auch metallisches Arsen in feiner Verteilung, aber so geringer Menge auf,

[9] *N. Konopik* und *K. Szlaczka*, Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 205 (1951).
[10] *N. Konopik* und *K. Szlaczka*, Mh. Chem. **83**, 290 (1952).
[11] *F. R. Meyer* und *G. Ronge*, Angew. Chem. **52**, 637 (1939).

daß sein Anteil nur einmal größenordnungsmäßig festgestellt wurde (zu $\sim 200\,\gamma$ As). Sehr sorgfältig wurde der in Bromwasser aufgefangene AsH_3, sowie in manchen Fällen die überstehende Lösung auf As(III) analysiert. Dabei ergab sich die interessante Tatsache, daß nach der Reduktion viel höhere As(III)-Mengen, als vorher anwesend gewesen waren, gefunden wurden, und zwar in den konzentrierteren Lösungen 60 bis 70 γ As(III) und in den verdünnteren 15 bis 30 γ As(III). Das rührt vermutlich daher, daß — wie wir schon bei der Reduktion As(III)-haltiger Lösungen feststellen konnten[10] — ausgefälltes Arsen mit der

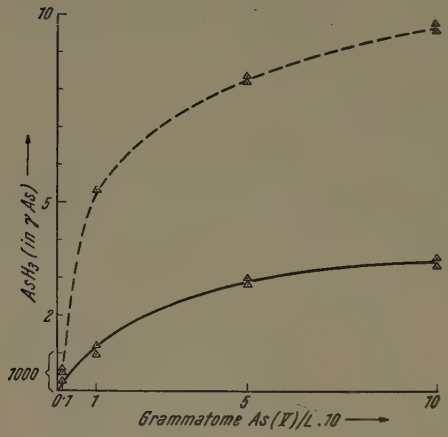


Abb. 1. AsH_3-Bildung (γ As) nach 90 Min. in Abhängigkeit von der As(V)-Konzentration. ——— 20° C. - - - - - 60° C.

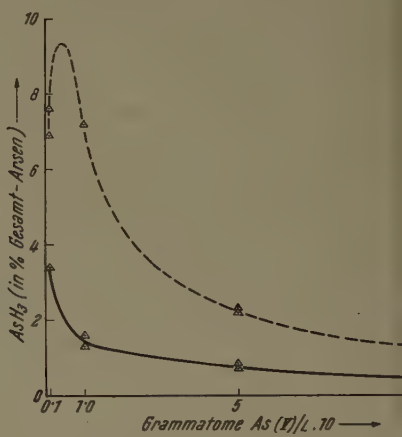


Abb. 2. AsH_3-Bildung (% Gesamtarsen) nach 90 Min. in Abhängigkeit von der As(V)-Konzentration. ——— 20° C. - - - - - 60° C.

Zeit wieder in Lösung geht. Tabelle 1 und Abb. 1 und 2 (ausgezogene Kurven) zeigen die erhaltenen Ergebnisse.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die *AsH_3-Bildung in Abhängigkeit von der Temperatur* bestimmt. Die Ergebnisse sind ebenfalls aus Tabelle 1 und den Abb. 1 und 2 (strichlierte Kurven) ersichtlich und sollen gemeinsam diskutiert werden.

Abb. 1 zeigt, daß sich die AsH_3-Menge nach einem steilen Anfangsanstieg einem Grenzwert nähert. Die Temperaturerhöhung von 20 auf 60° C bewirkt ein Anwachsen der AsH_3-Ausbeute auf das Dreifache. Aus Abb. 2 geht aber deutlich hervor, daß bei den von uns untersuchten Bedingungen nur ein sehr bescheidener Bruchteil des gesamten vorhandenen As(V) reduzierbar ist, der zudem mit steigender As(V)-Konzentration abnimmt.

Zuletzt sei ein Versuch angeführt, der in der Tabelle nicht enthalten ist, das Bild der As(V)-Reduktion in alkalischer Lösung aber abrundet

10 ml einer 0,5 Grammatome As(V)/l enthaltenden 0,1 n NaOH wurden im Stickstoffstrom der Reduktion mit Natriumamalgam unterworfen. Nach 1 Std. wurde unterbrochen. Bei Zimmertemperatur hatten sich nur 175 γ As zu AsH_3 (das sind 0,05% Gesamtarsen), bei 60° C nur 428 γ As zu AsH_3 (das sind 0,12% Gesamtarsen) reduzieren lassen. Bei höheren pH-Werten tritt somit starke Verringerung der AsH_3-Menge ein. Da sich das pH der Lösung während der nur langsam verlaufenden Reduktion ständig ändert, wurde die Abhängigkeit der AsH_3-Bildung vom pH nicht weiter untersucht.

Tabelle 1.

10 ml Arsenatlösung. Ausgangs-pH 8,5. Spülgas CO_2. 5 ml 0,6% Natriumamalgam. Reaktionsdauer $1^1/_2$ Stdn. 20 und 60° C.

Grammatome As(V)/l · 10	Gesamtes einges. As(V) in γ As = 100%	20° AsH_3 in γ As	20° AsH_3 in % Gesamtarsen	60° AsH_3 in γ As	60° AsH_3 in % Gesamtarsen	Ursprüngliche Menge As^{3+} in γ As
~ 10	734100	3296 3522	0,45 0,48	9513 9738	1,3 1,3	2,65
~ 5	367050	2809 2978	0,77 0,81	8166 8307	2,2 2,3	1,3
~ 1	73410	1208 1 Std. 974	1,6 1,3	5281	7,2	0,26
~ 0,1	7341	247	3,4	506 562	6,9 7,6	0,026

Unsere Versuchsergebnisse zeigen eindeutig, daß As(V) in alkalischer Lösung sowohl elektrolytisch als auch mit Natriumamalgam in langsamer Reaktion zu AsH_3 (Arsen) reduzierbar ist, nicht allerdings mit Aluminium, wenn man $HgCl_2$ als Nachweis für AsH_3 verwendet. Damit klären sich die Widersprüche in der Literatur zwanglos: Die positiven Ergebnisse mit Aluminium sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß man mit $AgNO_3$-Papier auch in völlig As-freien Lösungen Schwärzungen erhalten kann[12], die von Siliciumwasserstoffen herrühren (die verwendeten Al-Proben dürften, wie fast immer, mit Si verunreinigt gewesen sein). Was nun die Reduktion alkalischer As(V)-haltiger Lösungen mit Natriumamalgam, bzw. an der Kathode anbelangt, so kann man bei kleinen As(V)-Mengen, hohen pH-Werten, niederen Temperaturen und kurzer Versuchsdauer infolge unzureichender Nachweis- bzw. Analysenmethoden wohl zu dem Schluß kommen, As(V) sei in alkalischer Lösung durch die

[12] *Dauvé*, ref. in Chem. Zbl. **1929 I**, 930. Orig.: Ann. Chim. analyt. Chim. appl. (2) **10**, 320 (1928).

oben genannten Reduktionsmittel nicht reduzierbar. Wählt man jedoch pH-Werte unterhalb von 10, oder höhere Temperaturen oder auch nur eine längere Versuchsdauer, so läßt sich die Reduktion von As(V) einwandfrei feststellen.

Zusammenfassung.

As(V) läßt sich in alkalischer Lösung sowohl elektrolytisch wie mit Natriumamalgam zwar nur langsam, aber sicher nachweisbar reduzieren. Die AsH_3-Bildung wurde in Abhängigkeit von der As(V)-Konzentration, vom pH, sowie von der Temperatur untersucht.

Über Papierionophorese bei Spannungsgefällen von 50 V/cm.

2. Mitteilung[1]: Untersuchung von organischen Boratkomplexen.

Von

H. Michl.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. März 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

Die erste Mitteilung[1] behandelte Ionophoreseversuche auf Filtrierpapier bei einem mittleren Spannungsgefälle von 50 V/cm. Es wurde gezeigt, wie man mit der dort beschriebenen Apparatur Trennungen von Aminosäuren, Polypeptiden[1], Glykoproteinen[2], Proteinen[3], organischen Säuren[1] und auch anorganischen Ionen[1] durchführen kann.

Die folgende Arbeit behandelt: 1. die elektrophoretische Zerlegung von Gemischen organischer Verbindungen mit benachbarten OH-Gruppen über ihre Boratkomplexe[4] und 2. einige Zusammenhänge zwischen der Struktur dieser Verbindungen und ihren ionophoretischen Eigenschaften. Die Existenz derartiger Komplexe ist seit langem bekannt und *Böeseken*[4] hat sie — hauptsächlich mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen — eingehend untersucht. Zur Zerlegung von Substanzgemischen wurden die Boratkomplexe erst in jüngster Zeit verwendet. So konnten Kohlenhydrate in Boratpuffern an Ionenaustauschern zurückgehalten und damit voneinander und von anderen Substanzen getrennt werden[5]. In ähnlicher Weise wurden bei der Papierchromatographie Borate zur

---

[1] *H. Michl*, Mh. Chem. **82**, 489 (1951).

[2] *H. Michl, K. Riedl* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **82**, 539 (1951).

[3] *H. Michl*, Mh. Chem. **83**, 210 (1952).

[4] *J. Böeseken*, Advances in Carbohydrat Chemistry **4**, 189 (1949).

[5] *J. X. Khym* und *L. P. Zill*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2399 (1951). — *L. Jaenicke* und *K. Dahl*, Naturwiss. **39**, 87 (1952).

Herabsetzung der R_f-Werte von Ribosiden verwendet[6]. Erst in allerletzter Zeit — die Arbeit wurde mir erst nach Abschluß der experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Mitteilung bekannt — hat *Jaenicke* Boratkomplexe zur ionophoretischen Zerlegung von Zuckern verwendet[7]. Die von ihm eingehaltenen Versuchsbedingungen — niedriges Spannungsgefälle und lange Versuchszeiten (6 bis 8 Stdn.) in einem Boratpuffer von pH 11 (irrtümlich ist pH 9,2 angegeben) — scheinen die Gefahr von sekundären Reaktionen nicht völlig auszuschließen.

Für die vorliegende Arbeit wurde eine neue Apparatur entwickelt[8]. Diese wird den besonderen Verhältnissen, nämlich relativ hohen Stromstärken und teilweise stark alkalischen, verhältnismäßig konzentrierten Puffern, besonders gerecht. Die erforderlichen Versuchszeiten liegen zwischen 20 und 30 Min. Die Apparatur vermeidet elektroosmotische Strömungen. Sie umgeht auch den Kontakt der Kühlflüssigkeit mit dem Filtrierpapierstreifen, was im vorliegenden Falle die Untersuchung der Phenole verhindert hätte. Die Kühlung ist trotzdem sehr wirksam und kann in einfachster Weise auf jede gewünschte Temperatur eingestellt werden. Mit dieser Apparatur wurden folgende Ergebnisse erzielt:

I. Trennung von Gemischen.

1. Kohlenhydrate.

Kohlenhydrate wandern nur oberhalb einer bestimmten Boratkonzentration (z. B. bei Borax über 0,08 m) und über einem bestimmten pH (etwa 9) als einheitliche Bande. Unterschreitet man diese Konzentration bzw. verwendet man Puffer mit einem niedrigeren pH, so wandert nur ein Teil des Kohlenhydrats; der Rest bleibt auf der Ausgangsstellung zurück. Eine Steigerung der Boratkonzentration oder des pH über die angegebenen Werte — etwa durch die Verwendung von $NaBO_2$[9] — bot keinerlei Vorteile; wegen der Gefahr von Sekundärreaktionen wurde daher von dessen Verwendung abgesehen.

Die Trennmöglichkeiten der Methode gehen aus der rechten Spalte der Tabelle 1 hervor. Es sind dort die scheinbaren Ionenbeweglichkeiten (Definition:[10]) in qcm V^{-1} sec.$^{-1}$ einiger Kohlenhydrate bei der Wanderung in einer 0,08 m Boraxlösung angegeben.

---

[6] *S. S. Cohen* und *D. B. M. Scott*, Science (New York) **111**, 543 (1950). — *I. A. Rose* und *B. S. Schweigert*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5903 (1951).

[7] *L. Jaenicke*, Naturwiss. **39**, 86 (1952).

[8] Nach einem Vortrag des Verfassers auf der Generalversammlung des Vereines Österreichischer Chemiker am 3. 11. 1951.

[9] *Y. Tsuzuki*, Bull. chem. Soc. Japan **16**, 23 (1941).

[10] *R. Weber*, Helv. chim. Acta **34**, 2031 (1951).

Tabelle 1.

Kohlenhydrat	Scheinbare Ionenbeweglichkeit in $cm^2 sec^{-1} V^{-1} \cdot 10^5$ (*Schleicher-Schüll* 602 h, Benetzungsgrad 100%, 10° C)	
	in 0,08 m Boraxlösung	in 0,08 m Borax 0,3 m Borsäurelösung
L(+)-Arabinose	7,0	4,2
Bang-Polysaccharid[11]	3,6	—
D(—)-Fruktose	5,7	3,7
D(+)-Galaktose	6,4	4,0 2 Komponenten
D(+)-Glukose	5,9	3,7 verwischt
Laktose	2,3	nicht nachweisbar
Maltose	1,7	nicht nachweisbar
D(+)-Mannose	4,5	1,8 2 Komponenten
L(+)-Rhamnose	2,7	nicht nachweisbar
D(—)-Ribose	5,1	3,3
Saccharose	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
L(—)-Sorbose	5,6	3,5
D(+)-Xylose	6,5	4,6 2 Komponenten
Boration	in 0,1 NaCl, 0,02 NH_3 16	

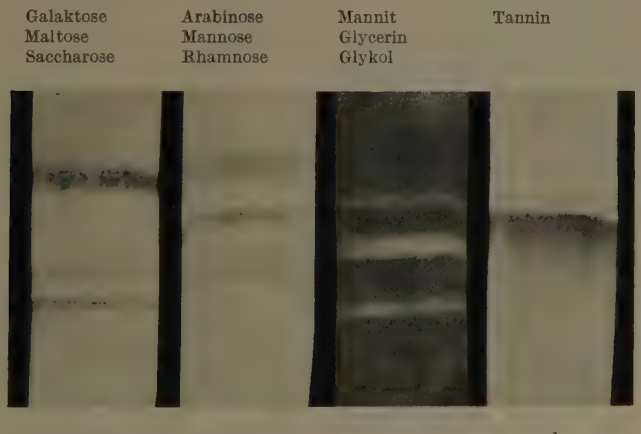


Abb. 1.

Zwei Beispiele für Trennungen geben Abb. 1a und b: 1a zeigt eine Trennung von ungefähr äquivalenten Mengen von Saccharose, Maltose und D(+)-Galaktose (von unten nach oben). 1b bringt eine Aufteilung von L(+)-Rhamnose, D(+)-Mannose und L(+)-Arabinose bei einem Überschuß von L(+)-Rhamnose und D(+)-Mannose. Man sieht, daß auch in diesem Fall, obwohl die überwiegenden Zucker naturgemäß breitere Bande geben, eine einwandfreie Trennung zu erzielen war.

Der 2. Teil der Tabelle 1 gibt Aufschluß, welche Zucker leichter als die anderen Auftrennungen in eine wandernde und eine nicht wandernde

Komponente geben. Diese Erscheinung kann man folgendermaßen deuten: In der Lösung liegt ein Gleichgewicht zwischen α- und β-Form — die je nach dem Kohlenhydrat der cis- oder trans-Stellung des glykosidischen OH entsprechen — vor. Zur Komplexbildung ist nur die cis-Form befähigt. Diese wird daher wandern, während die trans-Form, die keinen Komplex bilden kann, auf der Ausgangsstellung zurückbleibt.

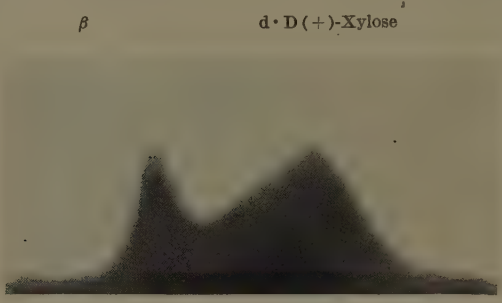


Abb. 2.

Die Auftrennung wird um so deutlicher sein, je langsamer sich das Gleichgewicht zwischen der cis- und der trans-Form einstellt. Die quantitativen Verhältnisse bei einer solchen Auftrennung zeigt Abb. 2 für eine frisch bereitete Lösung von D(+)-Xylose. Die Auswertung erfolgte mit der Zylinderlinsen-Keilmethode[3].

Man kann durch Ionophorese in Boraxlösung auch Polysaccharide, Röstdextrine und ähnliche Verbindungen, sofern sie 2 benachbarte OH-Gruppen aufweisen, trennen. So gelang es z. B., die Ionenbeweglichkeit eines Polysaccharides aus Brucella abortus *Bang*[11] zu bestimmen (Tabelle 1) und seine Einheitlichkeit darzulegen.

2. Mehrwertige Alkohole.

Tabelle 2.

Alkohol	Scheinbare Ionenbeweglichkeit in $cm^2 V^{-1} sec^{-1} \cdot 10^5$ (S. S. 602 h, Benetzungsgrad 100%, 10° C)	
	in 0,08 m Boraxlösung	in 0,08 m Borax 0,3 m Borsäurelösung
Glykol	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
Glycerin	3,5	nicht nachweisbar
Mannit	6,0	3,7

Die Borsäureverbindungen mehrwertiger Alkohole lassen sich besonders gut trennen, da bei ihnen die verschiedenen Isomeriemöglichkeiten wie bei den Kohlenhydraten (z. B. α- und β-Form) wegfallen. Abb. 1c zeigt eine Trennung der drei tabellierten Alkohole.

[11] *L. Schmid* und *H. Michl*, Mh. Chem. 82, 271 (1951).

3. o-Phenole.

Tabelle 3.

Phenol	Scheinbare Ionenbeweglichkeit in $cm^2 V^{-1} sec^{-1} \cdot 10^5$ (S. S. 602 h, Benetzungsgrad 100%, 10° C in 0,11 m Borax 0,04 m Natriumsulfit
Brenzkatechin	5,9
Gallussäuremethylester	5,8
Protokatechualdehyd	5,7
Pyrogallol	5,5
Tannin (Hauptkomponente)	5,8

Wie man sieht, lassen sich o-Phenole leicht von den anderen Phenolen, die keine Wanderung zeigen, abtrennen. Voneinander lassen sie sich jedoch schwerer trennen, da die Beweglichkeiten sehr ähnlich sind. Recht gut sind auch Gerbstoffgemische zu zerlegen. Abb. 1 d zeigt die Trennung und Abb. 3 die quantitative Bestimmung eines käuflichen (nicht näher charakterisierten) Tanninpräparats.

Abb. 3.

II. Zusammenhänge zwischen Struktur und ionophoretischen Eigenschaften.

Bis jetzt wurden nur die rein analytischen Anwendungsmöglichkeiten der Ionophorese von Boratkomplexen gezeigt. Im folgenden soll nun versucht werden, aus den ionophoretischen Eigenschaften der Boratkomplexe auch Schlüsse auf den Aufbau dieser Verbindungen zu ziehen.

Die Ionenbeweglichkeit des Komplexions wird 1. von der *Anzahl* seiner *Ladungen* und damit von der *Zahl* der im Komplex gebundenen *Borationen*, 2. von der *Stärke* des Komplexes und 3. in geringerem Ausmaß von der *Größe* des Moleküls abhängen.

Zunächst soll untersucht werden, ob man die Unterschiede in der Ionenbeweglichkeit durch eine verschiedene Zahl der im Komplex gebundenen Borationen erklären kann. Nach dieser Annahme wandert der Mannit deshalb fast doppelt so schnell als das Glycerin, weil er ja 2mal soviel zur Komplexbildung befähigte OH-Gruppen zur Verfügung hat. Für die dem Mannitkomplex ähnlichen Ionenbeweglichkeiten der

Hexosenboratkomplexe müßte man dann analoge Annahmen machen. Dem stehen jedoch folgende Gründe entgegen:

Sind im Mannit oder in einem der Hexosenkomplexe 2 Borationen gebunden, so kann man auch Komplexe mit nur einem Boration erwarten. Das wird besonders dann der Fall sein, wenn man das Gleichgewicht durch Herabsetzen der Boratkonzentration zugunsten des letzteren verschiebt. Im Ionophoresediagramm wird man in einem solchen Fall zwei verschieden schnell wandernde Banden — die dem Hexosenmono- bzw. Diboratkomplex entsprechen — sehen. Stellt sich jedoch das Gleichgewicht zwischen beiden Komplexen genügend rasch ein, so wird man nur eine (unscharfe) Bande beobachten können, doch wird diese je nach der Lage des Gleichgewichtes entsprechend langsamer wandern. Derartige Erscheinungen konnten nie nachgewiesen werden, obwohl zahlreiche Versuche in dieser Richtung gemacht worden sind.

Bei Glykosiden ist sicher eines der 2 möglichen boratbindenden OH-Gruppenpaare blockiert. Es ist also eine etwa halb so große Beweglichkeit zu erwarten wie beim nichtsubstituierten Kohlenhydrat. In Wirklichkeit zeigen Glykoside — von einigen wohlbegründeten Ausnahmen (z. B. denen der L-Rhamnose, D-Mannose) abgesehen — keine merkliche Beweglichkeit.

Zur Erhärtung dieser Befunde wurden außerdem die Boratkomplexe von Mannit, D-Galaktose und D-Glukose (die beiden letzteren erstmalig) in Form ihrer Natriumsalze in Substanz hergestellt. Sie sind weiße, kristalline Pulver, etwas hygroskopisch und zersetzten sich allmählich unter Braunwerden über 260°. Aus Äquivalentgewichtsbestimmungen und dem Gehalt an Bor geht eindeutig hervor, daß das Verhältnis Kohlenhydrat zu Borat wie 1 : 1 ist.

Damit braucht man auch die Möglichkeit, daß ein Borat von zwei Kohlenhydraten gebunden wäre — bei dem System Mannit—Bor*säure* soll z. B. dieser Komplex vorliegen[12] — nicht berücksichtigen. Diese Annahme scheint auch auf Grund von ionophoretischen Befunden nicht vertretbar zu sein, da bei der Untersuchung von Kohlenhydratgemischen niemals die Bildung gemischter Komplexe beobachtet werden konnte.

Aus diesen Ergebnissen kann man folgern, daß das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen möglichen Boratkomplexen eindeutig auf der Seite des Monoboratkomplexes liegt. Die verschiedene Ionenbeweglichkeit der Boratkomplexe kann also nicht auf die unterschiedliche Anzahl der im Komplex gebundenen Borationen zurückzuführen sein, sondern muß eine andere Ursache haben. Wie oben angeführt, kann dafür noch die Molekülgröße und die Stärke des Komplexes in Frage kommen. Der Einfluß der Molekülgröße ist bei den Monosacchariden

[12] Vgl. *S. D. Ross* und *A. J. Catotti*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3563 (1949).

erwartungsgemäß gering. Es muß also in erster Linie die Stärke des gebildeten Komplexes für die Beweglichkeit verantwortlich sein. Die quantitative Beziehung zwischen Ionenbeweglichkeit und Komplexitätskonstante soll im folgenden untersucht werden.

Die apparente Ionenbeweglichkeit einer partiell dissoziierten Verbindung bzw. eines Komplexes ist proportional dem Dissoziationsgrad[13]

$$v = \alpha_1 u_1 + \alpha_2 u_2. \qquad (1)$$

(v = apparente Wanderungsgeschwindigkeit, α_1, α_2 = Bruchteile an Ionen mit den Beweglichkeiten u_1, u_2.) Für den Komplex gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{[KH \cdot B]^-}{[KH][B]^-}. \qquad (2)$$

(K = Komplexitätskonstante, $[KH \cdot B]^-$ = Konzentration des Komplexes, $[KH]$ = Konzentration an Kohlehydrat, $[B]^-$ = Konzentration des Borations.) Betrachtet man die Boratkonzentration als konstant:

$$K_B = \frac{[KH \cdot B]^-}{[KH]} \qquad (3)$$

oder mit dem Dissoziationsgrad α:

$$K_B = \frac{1 - \alpha}{\alpha}. \qquad (4)$$

Eingesetzt in (1):

$$v = (1 - \alpha)\, u_{KHB^-} + \alpha\, u_{KH}$$

oder, da $u_{KH} = 0$:

$$v = \frac{K_B}{K_B + 1}\, u_{KHB^-}.$$

Es scheint also grundsätzlich möglich zu sein, die Gleichgewichtskonstanten auf diesem Wege zu berechnen. Absolute Werte kann man aber nicht erwarten, da man unter anderem bei der Papierelektrophorese keine absoluten Werte für die Ionenbeweglichkeit erhält, da ferner die in der obigen Konstante K_B steckende Boratkonzentration zufolge der komplexen Natur der Borate schwer zu bestimmen wäre[14] und weil die Beweglichkeit des *nicht* zerfallenen Komplexes nicht bekannt ist. Setzt man die letztere näherungsweise gleich der unter vergleichbaren Bedingungen erhaltenen Beweglichkeit des schnellsten Borations (Tabelle 1), so erhält man z. B. für Mannit eine K_B von 0,59 und für Glycerin eine von 0,28.

Die Konstante K_B ist proportional der Bildungsgeschwindigkeit des Komplexes und verkehrt proportional seiner Zerfallsgeschwindigkeit.

---

[13] *A. Tiselius* in *E. Abderhalden*, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. III, Teil B, S. 645. 1929.

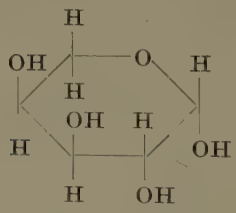
[14] *J. E. Thygesen*, Z. anorg. allg. Chem. **237**, 101 (1938).

Die letztere wird für die Zuckeralkohole und Kohlenhydrate annähernd gleich sein. Die Bildungsgeschwindigkeit und damit die Komplexitätskonstante ist dann ein Ausdruck für die Anzahl der günstigen Stellungen der OH-Gruppen zur Komplexbildung. Betrachtet man die einzelnen Komplexe unter diesem Gesichtswinkel, so ergibt sich folgendes Bild:

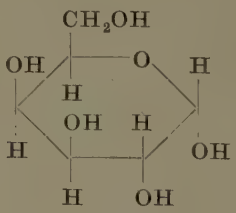
Glycerin wird infolge der freien Drehbarkeit eine bestimmte Anzahl Möglichkeiten zur Komplexbildung haben. Bei Mannit drückt die doppelt so große Konstante K_B erwartungsgemäß die doppelte Möglichkeit der Komplexbildung infolge der 2mal 2 benachbarten OH-Gruppen aus.

Bei D-Galaktose, D-Glukose, D-Xylose, D-Fruktose und L-Sorbose sind in einer genügend konzentrierten Boraxlösung das glykosidische OH und das OH am nächsten C-Atom benachbart, entsprechend der α-Form bei D-Galaktose, D-Glukose und D-Xylose. Dies folgt a) aus der einheitlichen Wanderung der Kohlenhydrate. Nur bei einer zu niedrigen Boratkonzentration oder einem zu kleinen pH-Wert tritt eine Auftrennung in eine wandernde und eine nicht wandernde Komponente — siehe oben — ein. b) Die Methylglykoside zeigen — soweit sie untersucht werden konnten — keine nachweisbare Wanderung. Es ist also wirklich das glykosidische OH, das an der Komplexbildung beteiligt ist. Dieses hat — wie sich rein empirisch feststellen läßt — einen besonders fördernden Einfluß auf die Komplexbildung. Das mag sterisch bedingt sein, da das O-Atom des Ringes keine Substituenten trägt und daher das Boration weniger abschirmt.

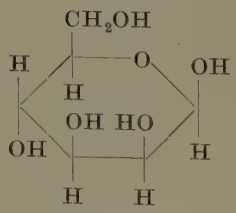
L-Arabinose (I) besitzt zusätzlich zu den beiden benachbarten OH-Gruppen am C-Atom 1 und 2, zwei auf der anderen Seite des Ringes am C-Atom 3 und 4; die Ionenbeweglichkeit ist die größte von allen untersuchten Zuckern.



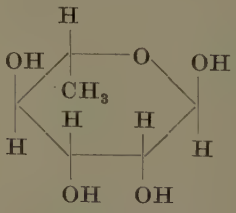
I. β-L-Arabinose[4]



II. α-D-Galaktose[4]



III. β-D-Mannose[4]



IV. α-L-Rhamnose[4]

Bei der D-Galaktose (II) wirkt sich die bis auf das C-Atom 6 gleiche Konfiguration wohl infolge der Abschirmung durch die —CH_2OH-Gruppe weniger aus.

Mehr als eine dem glykosidischen OH benachbarte OH-Gruppe bewirkt eine Herabsetzung der Ionenbeweglichkeit bei D-Mannose (III) und D-Ribose. In dem System D-Mannose—Bor*säure* tritt die Komplexbildung überwiegend an den alkoholischen OH-Gruppen der C-Atome 2 und 3 einer α-(trans)-D-Mannofuranose ein[4]. Bei dem Boratkomplex scheint dagegen das *glykosidische* OH an der Komplexbildung beteiligt zu sein, da das Methylmannosid — wo dieses ja blockiert ist — wesentlich langsamer wandert als das freie Kohlenhydrat.

Sehr auffällig ist die geringe Ionenbeweglichkeit der L-Rhamnose (IV). Da das Methylglykosid fast die gleiche Beweglichkeit aufweist wie das freie Kohlenhydrat, kann das Boration nur an die beiden alkoholischen OH-Gruppen am C-Atom 2 und 3 gebunden sein. L-Rhamnose ist wahrscheinlich das einzige der untersuchten Kohlenhydrate, bei dem in der Boratlösung die trans-Form (hier die α-Form[4]) überwiegt.

Man kann sich vorstellen, daß man aus dem ionophoretischen Verhalten von Polysaccharid-Boratkomplexen Hinweise auf ihren Aufbau erhalten kann. Versuche in dieser Richtung werden durchgeführt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die ionophoretische Untersuchung von Verbindungen mit benachbarten OH-Gruppen in Boratlösungen folgende Ergebnisse zeigte:

1. Gemische solcher Verbindungen können qualitativ und bei Vorhandensein einer geeigneten Farbreaktion auch quantitativ innerhalb 1 bis 2 Stdn. bei einem Materialverbrauch von etwa 100 γ bestimmt werden.

2. Die untersuchten Borat-Kohlenhydratverbindungen konnten als Verbindungen von 1 Kohlenhydrat mit 1 Borat angegeben und unabhängig davon auch in Substanz isoliert werden.

3. Die erhaltenen Ionenbeweglichkeiten stimmen mit denen auf Grund des sterischen Aufbaues der Kohlenhydrate zu erwartenden zufriedenstellend überein.

Experimenteller Teil.

Beschreibung der Apparatur (Querschnitt siehe Abb. 4)[8]:

Der Filtrierpapierstreifen (*1*) ist zwischen zwei Kühlflächen aus Aluminium gepreßt, die mit isolierenden Lack-Nylonschichten überzogen sind. Diese Kühlflächen bestehen aus je zwei Aluminiumplatten (*2*, *3*), die längs des Randes mit Gummi (*4*) abgedichtet sind. Die Kühlflüssigkeit wird zwischen den beiden Platten durchgesaugt, durch den Unterdruck werden diese aufeinandergepreßt und halten so verläßlich dicht. Zufolge der hohen Wärmeleitfähigkeit des Aluminiums erfolgt der Wärmeaustausch sehr rasch. Jede gewünschte Temperatur kann durch Saugen von entsprechend vorgewärmter

Kühlflüssigkeit eingestellt werden. Der Filtrierpapierstreifen (*1*) befindet sich nicht in unmittelbarem Kontakt mit der Pufferlösung (*5*) in den seitlichen Puffergefäßen, sondern ist durch eine Membran (*6*) von diesen getrennt. Dadurch wurde schlagartig der Dochteffekt[3] und die elektroosmotische Strömung auf ein Mindestmaß reduziert. Die Membran darf dem elektrischen Strom keinen Widerstand entgegensetzen, noch darf sie, wie etwa poröse Massen, selbst elektroosmotische Strömungen hervorrufen. Diesen Anforderungen entsprechen nahtlose Dialysierschläuche aus Zellophan, die über die Zuleitungen geschoben werden. Die Puffergefäße sind durch die Stromschlüsse (*8*) mit den reversibel arbeitenden Elektroden (*7*) verbunden. So kann mit Sicherheit jede Verunreinigung des Puffers mit Elektrolysenprodukten vermieden werden.

Vorbehandlung des Filtrierpapierstreifens. Ein Filtrierpapierstreifen *Schleicher-Schüll* 602 h wird, wie in der ersten Mitteilung beschrieben[1], mit

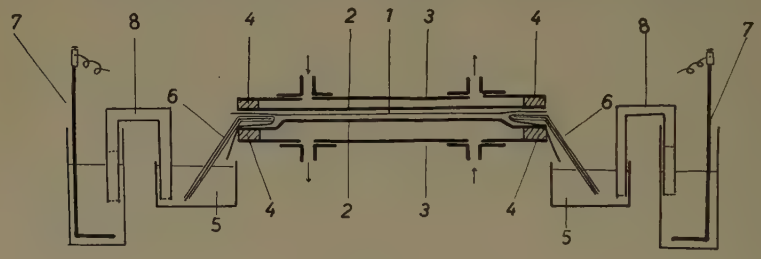


Abb. 4.

Puffer getränkt und abgepreßt (Benetzungsgrad[10] 100%). Dann trägt man die Substanz mit Hilfe eines feinen Marderhaarpinsels auf, legt den Streifen in die Apparatur, verschraubt diese und schaltet den Strom ein.

Versuchsbedingungen bei Abb. 1a und b. Puffer: 0,08 m Boraxlösung. Mittleres Spannungsgefälle und Stromstärke: 44 V/cm, 8 mA. Versuchsdauer 15 Min. Temp. 10°. Anfärbung: saures Anilinphthalat[15].

Abb. 1c (mehrwertige Alkohole) wie oben, nur Anfärbung mit Bleitetraazetat in Benzol[16].

Abb. 1d und Abb. 3 (Tannin). Lösungsmittel: 0,11 m Borax, 0,04 m Natriumsulfit. Mittleres Spannungsgefälle und Stromstärke: 40 V/cm, 12 mA. Zeit und Temperatur wie oben; angefärbt mit 0,5% alkohol. $FeCl_3$.

Die Phenole wurden unter den gleichen Bedingungen untersucht, der Nachweis erfolgte mit gasförmigem NO_2[17].

Abb. 3 (Xylose). Puffer: 0,08 m Borax, 0,3 m Borsäure. Mittleres Spannungsgefälle und Stromstärke: 44 V/cm, 8 mA. Alles andere wie bei 1a und b.

Darstellung der Hexosenboratkomplexe. 0,02 Mole Hexose und 0,1 Mole Borsäure wurden unter Umschütteln und gelindem Erwärmen in 100 ml 96%igem Äthanol gelöst. Dann wurden unter Umschütteln 0,002 Äquivalente

---

[15] *S. M. Partridge*, Nature (London) **164**, 443 (1949).

[16] *J. G. Buchanan, C. A. Decker* und *A. G. Long*, J. chem. Soc. London **1950**, 3162.

[17] *K. Riedl*, unveröffentlichte Versuche.

einer alkohol. NaOH-Lösung hinzugefügt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Das Filtrat versetzte man langsam unter Umschütteln mit 0,008 Äquivalenten alkohol. NaOH und saugte nach 1 Std. den ausgefallenen kristallinen Niederschlag ab. Nach dem Trocknen über Silikagel wurde das Äquivalentgewicht und der Borgehalt nach *Hermans* bestimmt[18]: Ausbeute 1,8 g.

Äquivalentgewicht (Durchschnittswert): Ber. für $C_6H_{11}O_7BNa$ 228,8. Gef. 225.

Borgehalt: Ber. 4,7. Gef. 4,9.

Das Äquivalentgewicht der ersten Fällung lag bei 210. Die Verwendung von Natriumäthylat statt NaOH ergab analoge Ergebnisse.

---

[18] *P. H. Hermans*, Z. anorgan. allg. Chem. **142**, 83 (1925).

Über hochverzweigte aliphatische Verbindungen.

(II. Mitteilung[1]: Tri-isopropylamin und Tetra-isopropyl-hydrazin.)

Von

F. Kuffner und W. Seifried.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 2. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

Zu den am häufigsten angewandten Methoden zur Darstellung tertiärer Amine gehört die Umsetzung von Alkylhalogeniden oder -sulfaten mit Ammoniak oder Aminen nach *Hofmann*, ferner die reduktive Aminierung von Oxoverbindungen, z. B. nach *Leuckart*, *Eschweiler-Hess* und andere.

Merkwürdig ist, daß diese Methoden als allgemein anwendbar gelten, obwohl doch z. B. *Whitmore*[2] sehr richtig unterstreicht, daß nur die Halogenide von Alphylen der „Klasse 1" und „Klasse 2", also der primären Alkyle, der *Hofmann*schen Reaktion mehr oder weniger glatt unterworfen werden können. Sekundäre Halogenide, wie die des Isopropyls oder des sec. Butyls, liefern nur primäre und sekundäre Amine, tertiäre meist nicht einmal primäre Amine. Wie tief das Vorurteil von der Allgemeingültigkeit auch der reduktiven Aminierung, bei der die Verhältnisse ähnlich liegen, eingewurzelt ist, geht z. B. daraus hervor, daß *Emerson*[3] als Beispiel dieser Reaktion ausdrücklich ein tri-sec. aliphatisches Amin formuliert, obwohl auch er kein Beispiel dafür beibringen kann. Da schon diese wichtigsten Darstellungsmethoden regelmäßig versagen, ist z. B. Tri-isopropylamin bisher nicht beschrieben worden. Selbst die Industrie, welche in neuester Zeit Di-isopropylamin waggonweise liefert, kennt das Tri-isopropylamin nicht[4].

In Fortsetzung unserer Arbeiten über aliphatische, dreifach α-ver-

---

[1] I. Mitt.: *F. Kuffner* und *E. Polke*, Mh. Chem. **82**, 330 (1951).

[2] *F. C. Whitmore*, Organic Chemistry, 2. Aufl. New York. 1951.

[3] *W. S. Emerson*, Organic Reactions, Bd. IV. New York. 1948.

[4] Sharples Chemicals Inc., New York, Privatmitteilung 1950.

zweigte Amine (Triphenyl- und Tricyclopentylamin sind bekannt, ebenso N-Cyclohexyl-2,5-dimethyl-pyrrolidin[3]) haben wir nun auch die Darstellung und Isolierung des Tri-isopropylamins nach verschiedenen Methoden versucht. Diese Base ist freilich schon einige Male in der Literatur erwähnt worden. *Mailhe*[5] hat den Nachlauf bei der katalytischen Hydrierung von Acetonoxim als Tri-isopropylamin aufgefaßt, *Sabatier* spricht später[6] von „ein wenig tertiärer Base", ohne sie direkt zu nennen, woraus füglich geschlossen werden kann, daß er an ihrer Identität Zweifel hegte; tatsächlich spricht ihr Siedeintervall auch nicht für Tri-isopropylamin. Schließlich existiert eine Notiz von *Rimbach* und *Volk*[7], in der das Tri-isopropylamin in einer Tabelle erwähnt wird; bei Durchsicht der *Rimbach*schen Arbeit wird jedoch klar, daß in der Tabelle Druckfehler vorliegen, und daß statt Isopropyl durchwegs Propyl zu lesen ist.

Da vor einiger Zeit die Darstellung selbst so hoch verzweigter Molekülgebilde, wie des Tri-t-butylcarbinols[8], und dreifach α-verzweigter Amine, wie des 4-Di-isopropylaminononans[1], gelungen ist, war an der Existenzfähigkeit des Tri-isopropylamins nicht mehr zu zweifeln; die Darstellung dieser Base war also nur ein methodisches Problem.

Der für das ähnlich gebaute 4-Di-isopropylamino-nonan erfolgreiche Weg — Einwirkung von *Grignard*-Reagens auf Di-isopropylformamid — gibt mit kleineren Alkylresten in der *Grignard*-Komponente schlechtere Ausbeuten (schon mit Äthylchlorid nur mehr 12%), da in diesen Fällen in guter Ausbeute Oxoverbindungen entstehen; wir konnten bei Verwendung von Methyljodid oder -bromid jedenfalls keine isolierbaren Mengen an Tri-isopropylamin auffinden. Wir versuchten ferner die reduktive Aminierung von Aceton unter scharfen Bedingungen mit Edelmetall- oder *Raney*-Ni-Katalysatoren (W-5 und W-7[9] mit oder ohne Edelmetallzusatz), doch konnten wir auch hier Tri-isopropylamin nicht nachweisen. Ebenso wenig führte die *Hofmann*sche Alkylierung unter Druck, auch mit BF_3 als Katalysator, zum Ziel. Auch beim Versuch, Di-isopropylamin-MgBr mit Isopropylbromid umzusetzen, fanden wir[10] die tertiäre Base nicht.

Die Umsetzung von N-Chlor-di-isopropylamin mit Isopropyl-Kalium lieferte uns dann endlich neben viel Ausgangsmaterial in einer Ausbeute von allerdings nur 3% Tri-isopropylamin, das eine bei 139° siedende,

---

[5] *A. Mailhe*, Bull. Soc. chim. France (3) **33**, 964 (1905).
[6] *P. Sabatier*, Die Katalyse in der organischen Chemie, 2. Aufl. Leipzig. 1927.
[7] *E. Rimbach* und *H. Volk*, Z. physik. Chem. **77**, 406 (1911).
[8] *P. D. Bartlett* und *A. Schneider*, J. Amer. chem. Soc. **67**, 141 (1945).
[9] *R. Adams* und *H. R. Billica*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 695 (1948).
[10] *E. Polke*, Dissertation Universität Wien (1950).

pyridinartig riechende Flüssigkeit vorstellt. Ihre Identität wurde durch die titrimetrische Ermittlung des Äquivalentgewichtes, die Halogenbestimmung ihres bei 218 bis 220° schmelzenden Chlorhydrats und die Analyse des bei 203 bis 205° schmelzenden Pikrats festgestellt. Wie die anderen von *Kuffner* und *Polke*[1] erstmals beschriebenen tri-α-verzweigten, aliphatischen Amine zeigt das Tri-isopropylamin einen wesentlich niedrigeren Wert der Molrefraktion als berechnet. Diesem hochsymmetrischen Molekül entspricht, anders als beim Tetramethylbutan oder dem Hexachloräthan, kein hoher Schmelzpunkt.

Der Nachlauf von der Synthese des Tri-isopropylamins erwies sich durch die Titration und die Analyse des bei 108 bis 110° schmelzenden Pikrats als das ebenfalls bisher unbekannte Tetra-isopropylhydrazin; die Ausbeute an dieser mäuseartig riechenden Base betrug 4,5%. Ihr Siedepunkt schließt sich gut an die der bekannten partiell isopropylierten Hydrazinbasen an:

Mono-isopropylhydrazin	Sdp.	106—107°/1 ata
symm. Di-isopropylhydrazin	„	124—125°/1 „
asymm. Di-isopropylhydrazin	„	128—129°/1 „
Tri-isopropylhydrazin[11]	„	155—160°/1 „
Tetra-isopropylhydrazin	„	90—95°/12 Torr

Unsere Methode zur Herstellung des Tri-isopropylamins geht im Prinzip auf die von *Coleman* und *Hauser*[12] durchgeführte Synthese von primären Aminen aus Chloramin und *Grignard*-Verbindung zurück, die übrigens — ohne Verbesserung der Ausbeute — auch mit Li-Alkylen durchgeführt wurde. Sie soll jedoch nur mit unsubstituiertem Chloramin gelingen[11], ist jedenfalls unseres Wissens noch nicht für die Herstellung einer tertiären Base herangezogen worden.

Versuche, disubstituierte N-Chloramine in Tetra-alkylhydrazine umzuwandeln, haben schon *Willstätter* und *Kahn*, eingehender *Wieland* und *Fressel*[13] vorgenommen, doch konnte bei Verwendung von Metallen (Ag, Cu, Hg, Sn, Zn, Mg) die gewünschte Reaktion nicht durchgeführt werden. Das erste aliphatische Tetra-alkylhydrazin hat erst 1941 *Klages*[11], und zwar durch Isopropylierung des Hydrazomethans, erhalten. Es ist jedenfalls interessant, daß das Isopropyl-Kalium, gerade mit einem sterisch gehinderten Chloramin, die Synthese eines Tetraalkylhydrazins ermöglichte.

Über die Frage, ob die Umsetzung eines disubstituierten Chloramins mit Metall nach einem radikalischen oder heterolytischen Mechanismus verläuft, hat *Klages*[11] eingehende Betrachtungen angestellt und gezeigt,

---

[11] *F. Klages*, Liebigs Ann. Chem. **547**, 1 (1941).
[12] *G. H. Coleman* und *Ch. R. Hauser*, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1193 (1928).
[13] *H. Wieland* und *H. Fressel*, Liebigs Ann. Chem. **392**, 127 (1912).

daß sie — wie übrigens auch die formal ähnliche *Wurtz*sche Reaktion — sehr wohl in letzterem Sinne aufgefaßt werden kann. Wir erblicken in der Tatsache, daß die Elektronegativitäten von N und Cl sehr ähnlich sind, daß also die N—Cl-Bindung weniger polar ist als die C—Cl-Bindung bei der *Wurtz*schen Reaktion, einen Faktor, der nicht ganz außer Betracht gelassen werden sollte. Unter den Kaliumalkylen ist gerade das Isopropyl-Kalium zum homolytischen Zerfall relativ stark geneigt[14]. Wenn wir noch die Reaktionsbedingungen (Arbeiten in Petroläther) in Rechnung setzen, so spricht manches dafür, daß in unserem Falle für die Bildung des Tetra-isopropylhydrazins Radikale verantwortlich gemacht werden müssen, wenn man auch die Bildung des Tri-isopropylamins im gleichen Medium als kryptoionische Umsetzung auffassen wird.

Experimenteller Teil.

Umsetzung von N-Chlor-diisopropylamin mit Isopropyl-Kalium.

Zur Darstellung von *N-Chlor-diisopropylamin* wurden 2,5 Mol Ätznatron in 600 ml Wasser gelöst, gekühlt, mit einer Lösung von 1 Mol Diisopropylamin in 600 ml Wasser vermischt und bei etwa — 5° 1 Mol Chlor eingeleitet. Das ölige Chloramin wurde abgehoben, die wäßr. Schicht mit Petroläther ausgeschüttelt und die vereinigten Chloraminanteile mit Natriumsulfat getrocknet.

Durch Titration der neutralen Lösung mit 0,1 n Thiosulfat (nach KJ-Zusatz) wurde der Gehalt an freiem Chlor mit etwa 0,5% bestimmt, dann mit Essigsäure angesäuert und das Chloramin, gleichfalls jodometrisch, bestimmt (Ausbeute 90 bis 95%).

Für die Gewinnung des Isopropyl-Kaliums wurde in trockenem, reinem Stickstoff eine ätherische Lösung von Isopropyl-Mg-chlorid bereitet, der Äther durch Petroläther (Sdp. 40 bis 50°) ersetzt, unter Stickstoffdruck in einen Tropftrichter verbracht und durch ein Filter aus Glaswolle auf Kaliumgrieß filtriert, der unter Toluol bereitet worden war, welches anschließend durch Petroläther ersetzt worden war. In Stickstoffatmosphäre wurde dann zur Vollendung der Mg-Abscheidung 1 Std. gekocht, nach dem Erkalten die Umsetzung durch Zutropfen der Chloraminlösung eingeleitet, schließlich zum Sieden des Petroläthers erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde am nächsten Morgen unter Kühlung vorsichtig in Stickstoff (K-Metall!) mit 25%iger Schwefelsäure zersetzt, die saure wäßr. Schicht im Vak. eingeengt, stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Die schnell übergehenden niedrig siedenden Anteile (A) enthalten die Hauptmenge des Di- und des Tri-isopropylamins, dann destilliert langsamer, aber vollständig auch das Tetra-isopropylhydrazin (Fraktion B) über.

Die Dampfdestillate wurden getrennt ausgeäthert; der Äther wurde mit KOH getrocknet, filtriert und über eine 75-cm-*Widmer*-Kolonne abdestilliert; ebenso wurde der Hauptteil des Di-isopropylamins gewonnen. Der Rückstand von Fraktion A wurde dann über eine Drehbandkolonne[15] mit V 4 A-Band fraktioniert und dadurch 3,0 g pyridinartig riechendes Tri-isopropylamin erhalten, das bei 139° konstant überging.

---

[14] *B. Eistert*, Chemismus und Konstitution, Bd. I. Stuttgart. 1948.

[15] *H. Koch, F. Hilberath* und *F. Weinrotter*, Chem. Fabrik **14**, 387 (1941).

$n_{20}^{D} = 1{,}4142$, $d_4^{20} = 0{,}765$; M_D ber. 47,701, gef. 46,82.
Äquivalentgewicht ber. ($C_9H_{21}N$) 143,27, gef. 144,1.

Aus der Base wurde ein Chlorhydrat, Schmp. 218 bis 220°, durch Eindampfen der alkohol. Lösung und Umkristallisieren aus Dioxan dargestellt. Im Gemisch mit dem bei 217° schmelzenden Di-isopropylamin-chlorhydrat trat deutliche Schmelzpunktserniedrigung ein.

$C_9H_{21}N \cdot HCl$. Ber. Cl 19,74. Gef. Cl 20,02.

Das Pikrat des Tri-isopropylamins wurde mittels ätherischer Pikrinsäurelösung dargestellt. Schmp. nach Umkristallisieren aus Alkohol oder Essigester 203 bis 205°[16].

$C_{15}H_{24}O_7N_4$. Ber. C 48,38, H 6,50. Gef. C 48,04, H 6,36.

Das Reineckat des Tri-isopropylamins wurde dargestellt und analysiert nach einer allerdings für heterocyclische Basen ausgearbeiteten Vorschrift[17]. Es schmolz unter dem Mikroskop im *Kofler*schen Apparat bei 149—151°.

$C_9H_{21}N \cdot [Cr(NH_3)_2(CNS)_4]$. Ber. CNS 50,3. Gef. CNS' 49,9.

Fraktion B wurde bei 12 Torr aus einem *Baroni*-Kölbchen destilliert. Das Tetra-isopropyl-hydrazin ging bei 90 bis 95° als schwach gelb verfärbte Flüssigkeit von mäuseartigem Geruch über. Ausbeute 4,5 g.

$n_D^{20} = 1{,}4595$, $d_4^{20} = 0{,}851$; M_D gef. 64,51, ber. 64,76.
Äquivalentgewicht ber. ($C_{12}H_{28}N_2$) 200,36, gef. 198,5.
Das Dipikrat wurde wie oben bereitet. Schmp. 108 bis 110°.

$C_{24}H_{34}O_{14}N_8$. Ber. C 43,77, H 5,20. Gef. C 43,48, H 5,27.

Die C,H-Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

---

[16] Di-isopropyl-n-propylaminpikrat schmilzt bei 120—121° [*A. Skita, F. Keil, H. Havemann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1400 (1933)].
[17] *H. Carlsohn, P. Neumann*, J. prakt. Chem. [2] **147**, 38 (1936).

Ionenaustauschfähigkeit und Durchschlagsfestigkeit von Papier.

Von

T. Schönfeld und M. Reinharz.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium und dem II. Physikalischen Institut der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 4. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

Zellulose enthält stets eine gewisse Anzahl von Karboxylgruppen, die in der Hauptsache durch Oxydation von primären Hydroxylgruppen in 6-Stellung der Glukosereste entstehen dürften. Auf etwa 100 Glukosereste kommt eine Karboxylgruppe[1]. *Broda* und *Schönfeld*[2, 3] konnten mit Hilfe radioaktiver Indikatoren zeigen, daß die Karboxylgruppen der Zellulose Papieren die Eigenschaften von Ionenaustauschern mit entsprechend kleinen Kapazitäten verleihen (ungefähr 5×10^{-5} Äquivalent pro Gramm). Durch Behandlung mit Salzlösungen ist es daher möglich, die an den Karboxylgruppen adsorbierten Kationen durch andere Kationen zu ersetzen. Eine gewisse Sonderstellung nimmt hierbei das Wasserstoffion ein: während andere Ionen nur elektrostatisch adsorbiert werden, wird das Wasserstoffion durch Bildung der schwach dissoziierten Karbonsäure auch kovalent gebunden. Dadurch wird die Adsorptionsfestigkeit des Wasserstoffions im Vergleich zu anderen einwertigen Kationen, z. B. den Alkaliionen, bedeutend verstärkt und übertrifft auch die Adsorptionsfestigkeit vieler zweiwertiger Ionen, z. B. der Erdalkaliionen. Ordnet man die Ionen nach der Stärke ihrer Adsorption an Papier an, so erhält man eine Reihe, die mit der analogen Reihe für karboxylgruppenaktive Kunstharzaustauscher mit großen Kapazitäten gut übereinstimmt.

---

[1] *E. Husemann* und *O. H. Weber*, J. prakt. Chem. **159**, 335 (1941).
[2] *E. Broda* und *T. Schönfeld*, Mh. Chem. **81**, 459 (1950).
[3] *T. Schönfeld* und *E. Broda*, Mikrochem. **36/37**, 537 (1951).

Der Unterschied im Adsorptionsmechanismus für Wasserstoffionen einerseits und Metallionen andererseits bewirkt, daß Papiere, deren Karboxylgruppen mit Wasserstoff abgesättigt wurden (H-Papiere), wesentlich weniger Ionen enthalten als Papiere mit adsorbierten Metallionen (Me-Papiere). Dies gilt insbesondere für vollkommen getrocknetes Papier, wo die dissoziierende Wirkung des exothermen Hydratationsvorganges wegfällt, sodaß praktisch für alle adsorbierten Wasserstoffionen ein kovalenter Bindungszustand angenommen werden kann.

Wir haben nun untersucht, ob die elektrischen Eigenschaften von Papier von der Natur der adsorbierten Ionen beeinflußt werden. Hier soll über Durchschlagsmessungen an Papierfolien berichtet werden, die auf Grund einer entsprechenden chemischen Vorbehandlung als H-Papiere, Na-Papiere und Ca-Papiere zu betrachten sind.

Die Papierfolien für die Durchschlagsmessung wurden aus ligninfreiem Natronzellstoff und ohne Zugabe von Leim oder Füllstoffen hergestellt. Eine größere Menge Zellstoff wurde nach den ersten Arbeitsgängen (Mahlen und Waschen) in mehrere gleiche Teile aufgeteilt, die dann mit verschiedenen Elektrolytlösungen (0,001 n HCl, 0,05 n NaCl, 0,05 n $CaCl_2$) oder nur mit destilliertem Wasser behandelt wurden. Die Konzentration dieser Lösungen, die zur Aufbringung der gewünschten Ionendienten, wurde so gewählt, daß sie die praktische Absättigung der Karboxylgruppen des Papiers mit den Kationen der Lösung bewirkte[3]. Nach Behandlung mit diesen Elektrolytlösungen wurde der Zellstoff aus allen Bädern so lange unter identischen Bedingungen gewaschen, bis in keinem der Waschwässer Ionen durch Fällungsreaktionen oder Indikatorumschlag nachgewiesen werden konnten. Dann wurden die Papierfolien durch Aufgießen, Pressen und Trocknen hergestellt.

Restlose Entfernung zurückgehaltener Salzmengen ist zwar nur nach Säurebehandlung — nicht nach Salzbehandlung — möglich, da die Wasserstoffionen im destillierten Wasser auf adsorbierte Metallionen immer verdrängend wirken, so daß sich bei jeder Waschung ein neues Adsorptionsgleichgewicht einstellen muß; die Salzmengen, die durch diesen Umstand im Papier zurückbleiben, sind jedoch äußerst gering — vor allem um vieles kleiner als die an den Karboxylgruppen adsorbierten Kationenmengen.

Chemische Analyse der auf diese Weise hergestellten Papiere zeigte, daß neben den adsorbierten Kationen kleine Mengen anorganischer, in Wasser schwerlöslicher Stoffe vorhanden sind (darunter Gips). Diese Mengen sind jedoch von der zur Behandlung verwendeten Elektrolytlösung unabhängig.

Vergleichende Durchschlagsmessungen wurden nun an H-Papier, Na-Papier, Ca-Papier und unbehandeltem Papier angestellt, die — mit Ausnahme des Elektrolytbades — unter den gleichen Bedingungen her-

gestellt worden waren. Die Papiere wurden vor der Durchschlagsmessung mindestens 12 Stdn. bei 110° C getrocknet; die Messung erfolgte bei 70° C. Da innerhalb der einzelnen Folien bisweilen erhebliche Dichte- und Dickeschwankungen auftraten, wurde an jeder Folie eine größere Zahl von Durchschlagswerten bestimmt. Für jede Durchschlagsstelle wurde dann das Gewicht einer kleinen normierten, die Stelle umgebenden Fläche bestimmt und daraus die „charakteristische Durchschlagsspannung" (ε) in Volt $mg^{-1}\,cm^2$ bestimmt: $\varepsilon = V \cdot F/W$, wobei V die

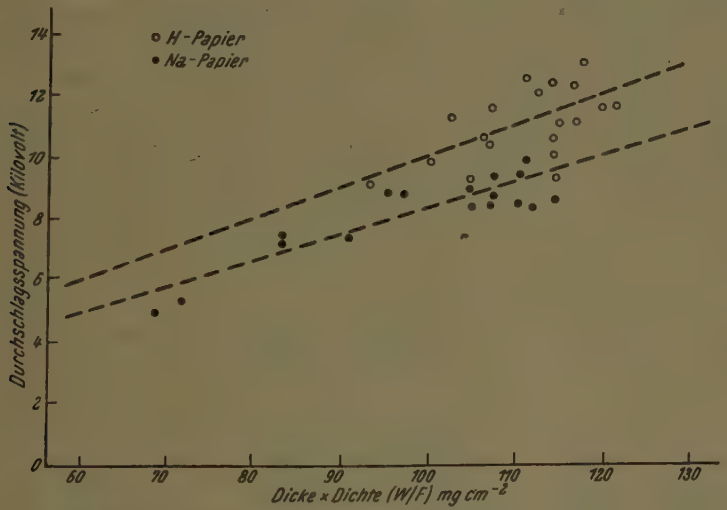


Abb. 1. Abhängigkeit der Durchschlagsspannung von Dicke und Dichte der Papierfolie.

gemessene Durchschlagsspannung, F die normierte Fläche und W das Gewicht der normierten Fläche um die Durchschlagsstelle bezeichnet. Abb. 1 zeigt die an einer H-Papier- und einer Na-Papierfolie gemessenen Durchschlagswerte in Abhängigkeit von W/F. Da sich die einzelnen Meßpunkte um zwei durch den Ursprung gezogene Gerade scharen, stellt ε ein geeignetes Maß zum Vergleich der Durchschlagsmessungen dar.

Für jede Folie wurde sodann aus den einzelnen Meßwerten ein Mittelwert von ε ($\bar{\varepsilon}$) und als Maß der Streuung $\Sigma(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2$ ermittelt. Zur Prüfung, ob es sich bei den Unterschieden zwischen den Mittelwerten der charakteristischen Durchschlagsspannung von zwei Folien ($\bar{\varepsilon}_1$ und $\bar{\varepsilon}_2$) bloß um zufällige Differenzen handelt oder ob man mit Sicherheit von einem Effekt der adsorbierten Ionen sprechen kann, wurde die „t-Verteilung"[4] herangezogen. Man berechnet hierzu „t" aus den einzelnen Meßwerten nach der Formel:

$$t = (\bar{\varepsilon}_1 - \bar{\varepsilon}_2) \sqrt{\frac{n_1 + n_2 - 2}{\Sigma(\varepsilon_1 - \bar{\varepsilon}_1)^2 + \Sigma(\varepsilon_2 - \bar{\varepsilon}_2)^2}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}},$$

wobei n_1 und n_2 die Anzahl der an den beiden Papierfolien ausgeführten Messungen bezeichnet. Dieser Wert von t wird nun mit einem aus Tabellen[4] entnommenen Wert verglichen, der angibt, wie groß t sein muß, damit man mit 99%iger Wahrscheinlichkeit von einem wirklichen Unterschied der beiden Wertegruppen sprechen kann. Ist der berechnete Wert größer als der tabellierte, so spricht man von einem gesicherten Unterschied zwischen den beiden Papieren.

Es wäre immerhin möglich, daß ein gesicherter Unterschied zwischen zwei Papierfolien mit verschiedenen adsorbierten Ionen nicht auf diese, sondern auf einen unbemerkt gebliebenen Unterschied in der Herstellung zurückzuführen ist. Deshalb wurden Papiere unter verschiedenen Bedingungen der Waschung, des Mahlungsgrades usw. hergestellt und jeweils die unter den gleichen Bedingungen hergestellten Na-Papiere, H-Papiere usw. miteinander verglichen. In allen Fällen ergab sich ein gesicherter Unterschied der Durchschlagsspannung zwischen den H-Papieren einerseits und den Me-Papieren anderseits (Tabelle 1).

Tabelle 1. Durchschlagsspannung von H-Papier und Me-Papier.

Vers. Nr.	H-Papier			Na-Papier oder unbehandeltes Papier*			t		
	$\bar{\varepsilon}_H$	$\Sigma(\varepsilon_H - \bar{\varepsilon}_H)^2$	n_H	$\bar{\varepsilon}_{Na}$	$\Sigma(\varepsilon_{Na} - \bar{\varepsilon}_{Na})^2$	n_{Na}	aus Versuch	aus Tabellen	
1	98,1	1490	19	82,8	981	19	5,76	2,72	~
2	128,1	2154	15	115,8	1130	15	3,22	2,76	~
3	199,3	1869	10	179,1	653	10	3,40	2,87	=
4	73,8	909	32	66,5	992	32	5,10	2,66	~
5	82,1	694	18	73,3	456	18	4,50	2,72	~
6	70,7	201	18	65,9	260	18	3,84	2,72	~

~ = Wechselspannung. = = Gleichspannung.

Der experimentell ermittelte Wert für t überschreitet den tabellierten in den meisten Fällen sehr beträchtlich, so daß eine Verbesserung der Durchschlagsfestigkeit von Papier durch Verdrängung der an den Karboxylgruppen adsorbierten Metallkationen durch Wasserstoff bewiesen erscheint. Die beobachteten Unterschiede in der Durchschlagsspannung zwischen Papieren, die verschiedene Metallkationen enthalten (Na-Papier, Ca-Papier und unbehandeltes Papier), sind hingegen auf Grund der statistischen Analyse als nicht gesichert zu betrachten.

---

[4] Siehe z. B. *A. Linder*, Statistische Methoden für Naturwissenschaftler, Mediziner und Ingenieure. Basel: Verlag Birkhäuser. 1951.

* In Versuch 4 wurde unbehandeltes Papier verwendet — sonst Na-Papier.

Wir danken Prof. Dr. *L. Ebert* und Doz. Dr. *E. Broda* für die Förderung unserer Arbeit. Die Herstellung der Papierfolien wurde uns durch das freundliche Entgegenkommen von Doz. Dr. *Sadler* in der Abteilung für Zellulosechemie und Papierfabrikation der Technischen Hochschule Wien ermöglicht. Die Durchschlagsmessungen mit Gleichspannung wurden am Prüfstand der Fa. *Kapsch* durchgeführt, wofür wir dieser Firma und insbesondere Dr. *Erber* unseren Dank aussprechen.

Zur Konstitution der Ascorbinsäure und der Reduktone.

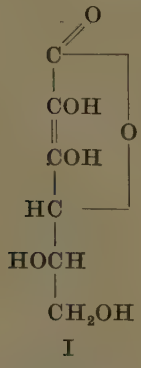
Von

F. Petuely und H. F. Bauer.

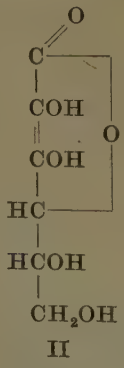
Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und *Pregl*-Laboratorium der Universität Graz.

(Eingelangt am 26. März 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

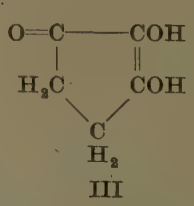
Die Ascorbinsäure (I) und die isomere Iso-ascorbinsäure (II), ferner die Reduktinsäure (III), das Glucoredukton (IV) und die anderen echten Reduktone[1] besitzen nach der derzeit geltenden Ansicht die Endiol-(α)-α-carbonylgruppierung im Molekül. Sie geben mit Carbonylreagenzien Derivate, die sich allerdings in der Regel von Oxydationsprodukten, wie z. B. der Dehydroascorbinsäure, ableiten (V). Ihre auffälligste Eigenschaft, die starke Reduktionskraft auch gegenüber neutralen oder sauren Metallsalzlösungen, Farbstoffen und anderen Verbindungen, verdanken sie der Endiolgruppe, die durch die benachbarte Carbonylgruppe stabilisiert wird. Auffällig an dieser Körpergruppe ist, daß die tautomeren Formen VI und VII in Lösung praktisch überhaupt nicht vorkommen und daß die Form VII in gar keinem echten Gleichgewicht mit VIII steht. Alle Methoden zur Aufklärung der Struktur der Ascorbinsäure



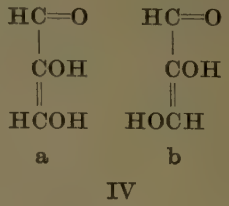
I



II



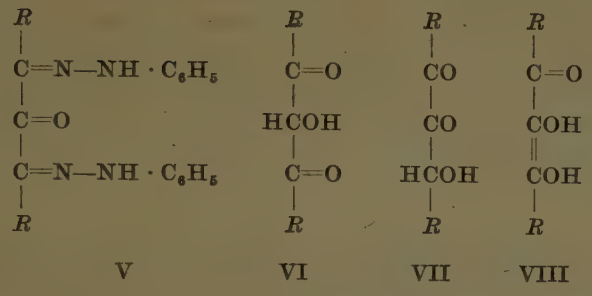
III



a b

IV

[1] *F. Petuely* und *U. Künßberg*, Mh. Chem. **83**, 80 (1952).



V VI VII VIII

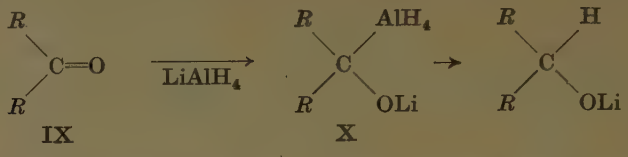
und der anderen Reduktone bedienten sich ihrer Derivate und schlossen auf Grund von Abbauprodukten auf die Struktur der Ausgangsverbindung. Auch spektroskopische und andere physikalische Methoden wurden immer unter der Voraussetzung angewendet, daß die Struktur VIII existent sei. Die Beobachtung[2], daß die Verbindungen vom Typus VII nicht leicht in VIII überführbar sind und offensichtlich in keinem echten Gleichgewicht mit dieser Form stehen und daß auch das Gleichgewicht zwischen VI und VIII vollkommen auf die Seite von VIII verschoben ist, führte uns zu der Auffassung, daß die Struktur VIII in den Reduktonlösungen nicht vorliegen könne, sondern irgendein anderer Zustand in Betracht gezogen werden muß.

Um über diese Vermutung Gewißheit zu erlangen, untersuchten wir zunächst das Verhalten der Reduktone Lithiumaluminiumhydrid gegenüber. Dieses komplexe Hydrid besitzt bekanntlich eine äußerst spezifische Reduktionskraft. So gelingt es z. B., Carbonylverbindungen, Carbonsäuren und deren Ester und Lactone glatt zu den entsprechenden Alkoholen zu reduzieren, während isolierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen nicht angegriffen werden. Die Spezifität ist also sehr weitgehend; sie gestattet es so, eine Unterscheidung zwischen leicht polarisierbaren Bindungen, das heißt der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung, der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung oder Kohlenstoff-Halogen-Bindung und schwer polarisierbaren Bindungen, wie z. B. der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung oder Bindung Kohlenstoff-Hydroxylgruppe, zu treffen.

Das Lithiumaluminiumhydrid als komplexes Hydrid dissoziiert primär in einen $[AlH_4]^-$-Komplex und das Lithiumkation. Der $[AlH_4]^-$-Komplex als nucleophiles Reagens soll sich nun in die Oktettlücke einer polarisierten Bindung, z. B. Kohlenstoff-Sauerstoff, einlagern, während gleichzeitig das Lithiumkation an dem nunmehr negativ geladenen

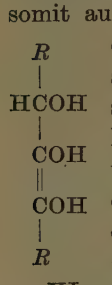
[2] *T. Reichstein* und *V. Demole*, *Barell*-Festschr. S. 107 (1936). — *F. Petuely* und *U. Künßberg*, loc. cit.

Sauerstoffatom anteilig werden soll[3]. Dieser Vorgang ist in IX und X dargestellt.

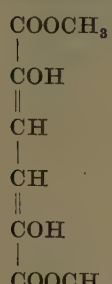


IX X

Es ist aber bekannt, daß sich $LiAlH_4$ nur an leicht polarisierbare Bindungen anlagert und nur diese reduziert, während an schwer polarisierbaren Bindungen keinerlei Anlagerungstendenz festzustellen ist und somit auch keine Hydrierung stattfindet. Wir durften also erwarten, daß die Carbonylgruppe in den Reduktonmolekülen, die entsprechend den bisherigen Anschauungen leicht polarisierbar sein müßte, durch $LiAlH_4$ reduziert würde und aus den Reduktonen der entsprechende Alkohol entstünde (XI). Darüber hinaus hätte man vielleicht noch erwarten können, daß die Doppelbindung zwischen C_2 und C_3 hydriert würde, da sie einer Carbonylgruppe konjugiert ist. Der Reduktion selbst stand nichts im Wege, da alle Reduktone ätherlöslich sind und somit in Äther gearbeitet werden konnte. Man durfte erfahrungsgemäß somit auch eine hohe Ausbeute erwarten und annehmen, daß die Reaktion rasch beendet sein würde. Die zu erwartenden Reaktionsprodukte mußten sich in ihren chemischen Eigenschaften, das heißt vor allem in ihrer Reduktionskraft von den eingesetzten Substanzen wesentlich unterscheiden.



XI



XII

Um so bemerkenswerter war aber das von uns gefundene Ergebnis: Die Reduktone geben nämlich bei der Behandlung mit einem großen Überschuß von $LiAlH_4$ in siedendem Diäthyläther keine Reduktionsprodukte. Sie werden auch bei langdauernder Einwirkung (bis zu 15 Stdn.) nicht angegriffen. Das Ausgangsmaterial kann fast quantitativ und unverändert zurückgewonnen werden[4].

Folgende Verbindungen wurden den Reduktionsversuchen unterworfen: l-Ascorbinsäure (I), Iso-ascorbinsäure (II), Glucoredukton (IV), Reduktinsäure (III) und α,α'-Dioxymuconsäure-dimethylester (XII). Die unverbrauchten Ausgangsstoffe wurden nach Zersetzung des überschüssigen $LiAlH_4$ und der gebildeten Alkoholate mit verd. Essigsäure durch Titration mit

[3] *L. W. Trevoy* und *W. G. Brown*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1675 (1949). — *J. E. Johnson*, *R. H. Blizzard* und *H. W. Cahart*, ebenda **70**, 3664 (1948).

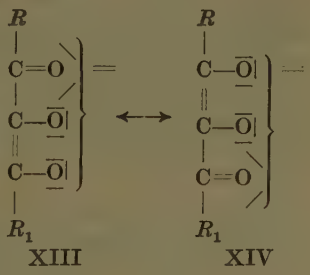
[4] Wir glauben nicht, daß Einhüllungseffekte diese Beobachtung bewirkten, da solche Effekte bei einem großen Überschuß an $LiAlH_4$ nie beobachtet wurden.

Tillmans-Reagens (Dichlorphenol-indophenol) in saurer Lösung bestimmt. Der Titer der Dichlorphenol-indophenollösung wurde vorher gegen eine Einwaage des jeweiligen Ausgangsmaterials gestellt. Weiters wurden einige nicht umgesetzte Reduktone durch ihren Schmelzpunkt bzw. Mischschmelzpunkt oder durch Darstellung von Derivaten identifiziert.

Diskussion der Ergebnisse.

Da also die Reduktone durch $LiAlH_4$ nicht reduziert werden, darf man mit Recht behaupten, daß die Wasserstoffspannung des $LiAlH_4$ nicht ausreicht, um die genannte Gruppierung zu reduzieren. Damit ist aber auch ausgedrückt, daß die Carbonylgruppe dieser Verbindungen nicht als solche reagiert und eine Sonderstellung gegenüber anderen Carbonylgruppen einnimmt. Es muß also von diesem Gesichtspunkt aus eine enge Zwischenwirkung zwischen der CO- und der C=C-Gruppe

bestehen, die bewirkt, daß die Carbonylgruppe nicht mehr als solche aufscheint. Zum Versuch der Erklärung dieses Phänomens kann man die Mesomerie zu Hilfe nehmen und die denkbaren Grenzzustände betrachten. Die Zustände XIII und XIV stellen zwei dieser Grenzzustände in dissoziierter Form dar.



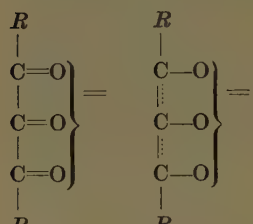
XIII XIV

Aber alle extremen Zustände weisen Polarität auf und müßten daher reduzierbar sein. Da dies nicht der Fall ist, können diese Zustände in unserem Substrat nicht existent sein und es kann auch keine Reaktion der Reduktone in der Richtung dieser Zustände erfolgen. Wir dürfen daher annehmen, daß der wahre Zustand der Reduktion-Gruppe zwischen diesen denkbaren Zuständen liegt und die π-Elektronenwolke relativ gleichmäßig über diese Gruppierung verteilt ist. Das $LiAlH_4$ ist offensichtlich nicht imstande, eine so weitgehende Verschiebung dieser π-Elektronenverteilung hervorzurufen, daß damit die Möglichkeit zur Reduktion geschaffen wird. Es wirkt also in diesem Falle das $LiAlH_4$, sehr zum Unterschied von anderen bekannten Reaktionen, nicht polarisierend auf das Molekül ein.

Dieser Umstand ist sehr merkwürdig und beweist, daß es nicht gestattet ist, die Carbonyl- und die Endiolgruppe in den Reduktonlösungen als zwei gesonderte Gruppen aufzufassen. Vielmehr muß man annehmen, daß die Reduktongruppe einen typischen Fall der Mesomerie darstellt und in ihrer Verteilung der π-Elektronen eher einem konjugierten System,

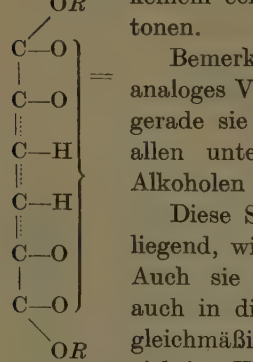
wie z. B. dem Butadien, gleicht, als einer Verbindung mit einer Carbonylgruppe.

Die Darstellung des Zustandes des Moleküls ist durch die Form XV sicher besser wiedergegeben als durch VIII. Unseres Erachtens ist es vielleicht noch besser, die Darstellung XVI zu wählen. Den Formen XV und XVI ist das Fehlen einer Carbonylgruppe im Molekül gemeinsam. In beiden Formeln ist dargestellt, daß die beiden Ladungen über alle drei Sauerstoffatomen der Gruppe gleichmäßig verteilt sind.



XV XVI

Durch diese Eigenschaften der Reduktongruppe wird es nun aber verständlich, daß zwischen dieser Gruppe (VIII) und der Gruppierung VI das tautomere Gleichgewicht vollkommen zugunsten der Reduktongruppe verschoben ist. Der Partner VIII im tautomeren Gleichgewicht zwischen VI und VIII ist nämlich überhaupt nicht existent, das heißt er wird durch die Mesomerisierung der Reduktongruppe dauernd weggeschafft. Es scheint dieser Vorgang eine interessante Verquickung von Tautomerie und Mesomerie darzustellen. Weiter erscheint es plausibel, warum VII nur schwer in VIII übergeführt werden kann. Diese Umwandlung bedarf vermutlich einer Verschiebung in der π-Elektronenwolke. Diese Veränderung ist wahrscheinlich aber mit der Überwindung eines derartigen Energieberges verknüpft, daß nur bei Dissoziation des Protons am Hydroxyl des C_3 im alkalischen Milieu die Voraussetzungen dazu gegeben sind. Die Verbindungen vom Typ VII stehen daher in keinem echten Gleichgewicht zu den entsprechenden Reduktonen.



XVII

Bemerkenswert ist, daß auch die Dioxymuconsäure ein analoges Verhalten wie die übrigen Reduktone zeigt. Obwohl gerade sie Estergruppen im Molekül enthält, die bisher in allen untersuchten Verbindungen zu den entsprechenden Alkoholen reduziert wurden.

Diese Säure ist also ebenfalls nicht in dem Zustand vorliegend, wie man auf Grund der Formel annehmen könnte. Auch sie kann keine polarisierbaren Bindungen besitzen, auch in diesem Falle müssen also die π-Elektronen relativ gleichmäßig über das gesamte Molekül verteilt sein. Eine richtige Wiedergabe durch eine Formel ist ebenfalls nicht möglich. Am ehesten scheint nach unserer Meinung die Formel XVII den Eigenschaften der Dioxymuconsäure gerecht zu werden.

Zuletzt sei noch das Ergebnis der Reduktionsversuche am Glucoredukton diskutiert. Bei dieser Verbindung erhielten wir merkwürdiger-

weise sowohl bei 5stündiger als auch bei 15stündiger Einwirkung des $LiAlH_4$ ähnliche Werte. Die Ausbeute an nicht veränderter Ausgangssubstanz lag jedesmal bei etwa 50 bis 60%. Im Vergleich mit den anderen Reduktonen ist das Verhalten des Glucoreduktons auffällig. Ohne derzeit eine Aussage über den Grund dieser Erscheinung machen zu können, glauben wir doch vermuten zu dürfen, daß die beiden möglichen Isomeren dieser Verbindung, nämlich die cis-Form und die trans-Form, verschieden reagieren. Die cis-Form ist die Form, in der die anderen Reduktone vorliegen, sie ist offensichtlich diejenige Form, die nicht reduzierbar ist, während die trans-Form vermutlich eine weniger gleichmäßige Verteilung der π-Elektronen aufweisen und daher leichter reduzierbar sein dürfte. Auf diese Weise könnte das aus der Reihe fallende Verhalten des Glucoreduktons zwanglos erklärt werden. Sicher ist aber auch eine Zerstörung des Moleküls dieser Verbindung durch die lange andauernde Wirkung des Alkalis zu berücksichtigen, ein Umstand, der auch die geringen, während der Behandlung mit Lithiumaluminiumhydrid auftretenden Verluste der anderen Reduktone erklärt.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von $LiAlH_4$ auf l-Ascorbinsäure.

0,20 g trockene l-Ascorbinsäure wurden mit 0,5 g $LiAlH_4$ in 50 ml absol. Äther 15 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit verd. Essigsäure vorsichtig zersetzt, der Äther abgedunstet, filtriert und in einem Maßkolben mit Wasser verdünnt. Ein aliquoter Teil dieser Lösung wurde mit *Tillmans*-Reagens (p-Dichlorphenol-indophenol), das vorher gegen eine Einwaage von reiner Ascorbinsäure gestellt worden war, in schwach saurem Medium titriert. Es wurden 90% nicht umgesetzter Ascorbinsäure gefunden.

Ein weiterer Anteil der Lösung wurde mit einem Überschuß von Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure versetzt, $^1/_2$ Std. am Wasserbad erhitzt und in diesem langsam erkalten gelassen. Das rote Phenylhydrazon wurde abgesaugt, mit verd. Essigsäure gewaschen und im Vak. getrocknet. Schmp. 186°. Keine Depression mit dem aus reiner l-Ascorbinsäure dargestellten Phenylhydrazon.

Bei der Iso-ascorbinsäure wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen wie bei der l-Ascorbinsäure auch annähernd die gleichen Resultate erhalten.

Einwirkung von $LiAlH_4$ auf Glucoredukton.

0,06 g Glucoredukton wurden in eine Lösung von 0,20 g $LiAlH_4$ in absol. Äther eingetragen und 5 bzw. 15 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit verd. Essigsäure vorsichtig zersetzt, der Äther abgedunstet und nach Filtration in einem aliquoten Anteil das unverbrauchte Glucoredukton durch Titration mit *Tillmans*-Reagens so wie bei der l-Ascorbinsäure bestimmt. Gefunden wurden 68 bzw. 46% an unverändertem Glucoredukton.

Einwirkung von $LiAlH_4$ auf Reduktinsäure.

0,15 g Reduktinsäure wurden in eine Lösung von 0,30 g $LiAlH_4$ in absol. Äther eingetragen und 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit verd. Essigsäure vorsichtig zersetzt, der Äther abgedunstet und nach der Filtration wie bei der l-Ascorbinsäure verfahren. Es wurden 71% Reduktinsäure bestimmt.

Einwirkung von $LiAlH_4$ auf α,α'-Dioxymuconsäuredimethylester.

0,20 g α,α'-Dioxymuconsäuredimethylester wurden in eine Lösung von 0,40 g $LiAlH_4$ in absol. Äther eingetragen und 15 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig mit verd. Essigsäure zersetzt, hierbei fällt der nicht umgesetzte Dioxymuconsäureester als weiße Substanz aus. Der Ester reduziert in saurer Lösung *Tillmans* Reagens und wurde nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen im Vak. aus Dioxan umkristallisiert. Schmp. 168 bis 169°. Beim Mischschmp. keine Depression mit dem Ausgangsmaterial.

Zusammenfassung.

Die Ascorbinsäure, die Iso-ascorbinsäure, die Reduktinsäure, das Glucoredukton und der Dioxymuconsäuredimethylester wurden mit Lithiumaluminiumhydrid behandelt. Keine dieser Verbindungen konnte reduziert werden, so daß angenommen werden muß, daß in diesen Verbindungen keine Carbonylgruppe wie in anderen Carbonylverbindungen vorliegt. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die funktionelle Gruppe der Reduktone ein mesomeres System darstellt, in dem die π-Elektronen relativ gleichmäßig verteilt sind und das daher nur schwer polarisierbar ist.

Besonders auffällig ist, daß auch der Dioxymuconsäuredimethylester nicht von Lithiumaluminiumhydrid reduziert wird, obwohl er zwei veresterte Carboxylgruppen enthält.

Den Herren Prof. Dr. *E. Ziegler* und Prof. Dr. *B. Eistert* danken wir für die wertvollen Ratschläge, die sie uns bei der Diskussion über die vorstehende Arbeit gaben.

Zur Chemie der Osone.

Von

F. Petuely.

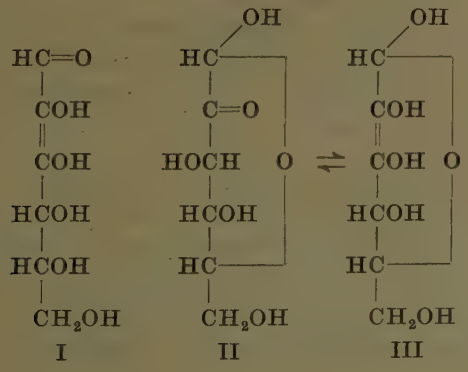
Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und *Pregl*-Laboratorium der Universität Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 4. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

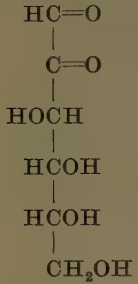
Die Chemie der Osone ist nicht nur in den Lehrbüchern der organischen Chemie, sondern auch in Spezialwerken, wie z. B. *Pigman* und *Goepp*, „Carbohydrate Chemistry" und *Micheel*, „Chemie der Zucker und Polysaccharide" unverhältnismäßig kurz behandelt. Nur *Ohle* diskutiert in seinem Buch „Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse" (München 1931) die möglichen Strukturen und erwähnt, daß bei den Hexosonen theoretisch je 20 möglich wären.

Unsere Untersuchungen sollten vorerst Klarheit bringen, ob die Ansicht, wie sie *Pigman* und *Goepp* vertreten, wonach nämlich den Osonen die Struktur I zukäme, richtig ist, oder ob *Brüll* im Recht ist, wenn er annimmt, daß diese Verbindungen in einem Gleichgewicht vorliegen, das durch II und III dargestellt werden kann.



Pigman und *Goepp* begründen ihre Ansicht mit der großen Empfindlichkeit der Osone und behaupten, daß diese Verbindungen die Charakteristika der Endiole des Reduktontyps aufweisen: „They are very labile and show the characteristics of enediols of the reductone type."

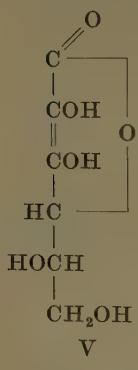
Brüll[1] glaubt, da die Osone keine charakteristischen Aldehydreaktionen geben, aber nach seiner Ansicht eine vollkommene Analogie mit den Reduktonen aufweisen, daß sie die für die Reduktone charakteristische Dienolgruppe besäßen; es käme ihnen sonach nicht die von *E. Fischer* gegebene Konstitution IV zu, sondern das bereits erwähnte Gleichgewicht II ⇌ III.



IV

Mehrere andere Autoren glaubten aus verschiedenen Eigenschaften des Glucosons auf bestimmte Strukturen schließen zu können. So folgerten *K. Dixon* und *K. Harrison*[2], daß das Glucoson eine freie Carbonylgruppe besitzen müßte, da es eine Bisulfitverbindung gibt und in der Kälte *Schiff*sche Basen bildet.

W. Bednarczyk und *L. Marchlewski*[3] fanden im UV-Spektrum ein Maximum, das sie einer CO-Gruppe zuschrieben. *W. Evans* und Mitarb.[4] vermuteten, daß das Bleisalz des Glucosons das Salz eines Endiols sei. Schließlich glaubte *A. Hynd*[5], daß das Oson ein oder zwei Ringe im Molekül aufweise. *C. E. Becker* und *C. E. May*[6] können sich schließlich auf Grund ihrer Ergebnisse mittels der Oxydation mit Bleitetraacetat für keine bestimmte Struktur entscheiden, finden aber eine Mutarotation des Glucosons, die auf das Vorhandensein zumindest eines Ringsystems schließen läßt.



V

VI

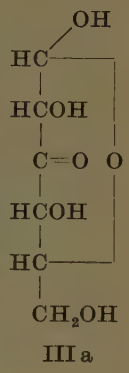
Zu der Struktur von *Pigman* und *Goepp* ist zu sagen, daß bei Vorhandensein der Struktur I die Osone die gleichen oder ähnliche Eigenschaften im chemischen Sinne wie die Ascorbinsäure (V) bzw. das Glucoredukton aufweisen müßten, also, wie wir zeigen konnten, *Tillmans'* Reagens entfärben und auch eine polarographisch-anodische Oxydationsstufe geben müßten[7]. Unter Vorwegnahme der Ergebnisse dieser Arbeit sei aber gesagt, daß unsere Untersuchungen zeigten, daß

---

[1] *L. Brüll*, Ricerca sci. 8, I, 527 (1937); Ref. Chem. Zbl. **1937 II**, 3606.
[2] *K. Dixon* und *K. Harrison*, Biochemic. J. **26**, 1954 (1932).
[3] *W. Bednarczyk* und *L. Marchlewski*, Biochem. Z. **300**, 42 (1938).
[4] *W. Evans* und Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **50**, 2267 (1928).
[5] *A. Hynd*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. B **101**, 244 (1927).
[6] *C. E. Becker* und *C. E. May*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1491 (1949).
[7] *F. Petuely* und *U. Künßberg*, Mh. Chem. **83**, 80 (1952).

das Glucoson und auch die Osone der Galactose, Arabinose und Lactose weder das *Tillmans*sche Reagens (TR) in neutralem oder saurem Medium entfärben, noch polarographisch oxydierbar sind. Auf diese Weise konnten wir also die Ansicht von *Pigman* und *Goepp* widerlegen und die Struktur I als unmöglich ausschließen.

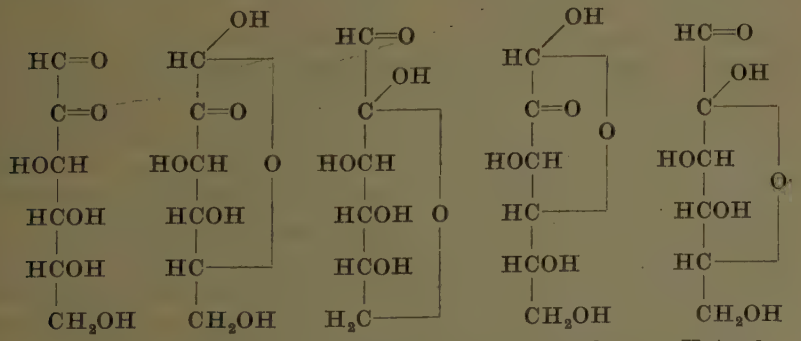
Die Meinung *Brülls*, daß die Struktur III in einem Gleichgewicht mit II vorliege, ist schon a priori abzulehnen, da bisher noch niemals eine spontane Enolisierung einer Anordnung, wie sie Formel II zeigt, bekannt wurde. Auch das gebildete Endiol wäre vollkommen instabil, da im Molekül kein E-Effekt vorhanden wäre, der die Enolisierung bewirken bzw. aufrechterhalten könnte. Ein solches Gleichgewicht kann sich nur unter dem Einfluß von Alkali einstellen und würde der Enolisierung eines Ketols gleichkommen, also kein echtes Gleichgewicht darstellen. Außerdem müßte die Verbindung IIIa gleichberechtigter Partner sein, also alle Osone auch gleichzeitig β-Dicarbonylverbindungen darstellen.

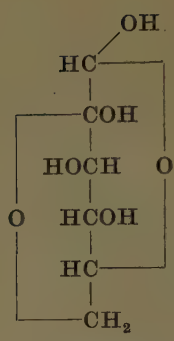


IIIa

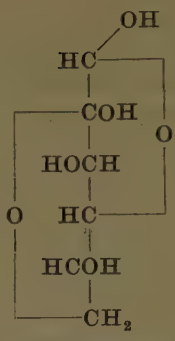
Wir stellten uns nun die Frage, welche Struktur den Osonen und im Speziellen dem Glucoson eigentlich zukommt. Keines der bekannten Osone der Pentosen und Hexosen konnte bisher kristallisiert erhalten werden. Es lag daher nahe, anzunehmen, daß sie keine einheitlichen Körper, sondern Mischungen von Isomeren bzw. Stereomeren sind. Um diese Frage zu klären, stellten wir Enolisierungsversuche an und bedienten uns der Papierchromatographie.

Da, wie schon ausgeführt, die Auffassung von *Pigman* und *Goepp*, *Brüll* und den meisten anderen Autoren über die Struktur der Osone nicht stimmen kann, mußten wir in wäßriger Lösung folgende Strukturen als möglich annehmen:

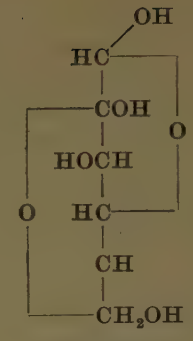




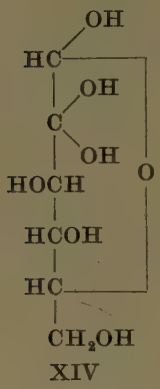
XI (insgesamt 4 Formen)



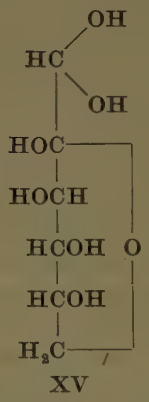
XII (insgesamt 4 Formen)



XIII (insgesamt 4 Formen)



XIV



XV

α- und β-Form und Furanringe = je 4 Formen

Das sind insgesamt 29 mögliche Isomere bzw. Stereomere, wozu noch bei den Formen II, IV, VIII, IX und X mögliche Dimerisationsprodukte kommen können, deren Bildung uns aus später zu erörternden Gründen möglich erscheint.

Es soll in dieser Arbeit nicht unsere Aufgabe sein zu entscheiden, welche der angeführten Formen bei den einzelnen Osonen der Hexosen aus sterischen Gründen undenkbar erscheinen. Für unsere Untersuchungen ist es prinzipiell gleichgültig, ob 29 Isomere in einem Gemisch vorliegen können oder vielleicht nur zehn; es schien uns wichtig, zu entscheiden, welche Isomere die von uns beobachteten Eigenschaften der Osone entfalten können und daher für deren Reaktionen bezeichnend sind.

Wir verwendeten für diese Untersuchung verschiedene Osone, die entweder nach der Osazon-Benzaldehyd-Methode oder durch Oxydation mit Cupriacetat nach *Weidenhagen*[8] hergestellt wurden. Auffällig war,

[8] *R. Weidenhagen*, Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. 87, 711 (1937).

daß z. B. ein nach der Benzaldehyd-Methode hergestelltes Glucoson seine Eigenschaften auch bei Lagerung unter Luft- und Lichtausschluß veränderte. Die Reinigung der nach *Weidenhagen* dargestellten Osone konnte wegen der mangelnden Kristallisationsfähigkeit dieser Verbindungen nicht mit Sicherheit durchgeführt werden. Daher verzichten wir auf die Wiedergabe der Versuche mit diesen Substanzen, deren Ergebnisse aber gleichlautend mit den anderen waren.

Enolisierungsversuche.

Die Enolisierung des Glucosons und aller anderen Osone wurde mit n/10 NaOH durchgeführt. Wir verwendeten kein stärkeres Alkali, da Zersetzungsvorgänge und andere Reaktionen zu befürchten waren, die die Ergebnisse verfälscht hätten. Wir vermuten, daß aber auch bei unseren Versuchen im Laufe der Beobachtung Zersetzungen des Osons stattfanden. Im Vergleich zu den Osonen erfahren die Aldosen bei dieser Alkalikonzentration während der von uns gewählten Beobachtungszeit auch in ihrem Absorptionsspektrum keine Veränderungen[9]. Um die Oxydation durch den Luftsauerstoff zu vermeiden, arbeiteten wir im gereinigten, absolut sauerstofffreien Stickstoffraum mit stickstoffgesättigten Lösungen bei Zimmertemperatur (20° C).

Wir verwendeten zwei voneinander prinzipiell verschiedene Versuchsanordnungen. Die eine bestand darin, daß zu je 1 ccm einer 0,01 m Lösung des Osons in 0,1 n NaOH nach 1, 2, 3 usw. Min. eine 0,02%ige Lösung TR so lange zugefügt wurde, bis keine Entfärbung mehr auftrat. Die echten Reduktone wurden durch Titration mit TR nach dem Neutralisieren der alkalischen Lösung mit Eisessig bestimmt. Diese Versuchsanordnung erlaubte uns also die Bestimmung der in den alkalischen Lösungen vorliegenden Endiole und die Bestimmung der im sauren Medium beständigen Reduktonmengen.

Eine zweite Versuchsanordnung bestand darin, daß zu der gleichen 0,01 m Osonlösung in 0,1 n NaOH nach Maßgabe der Entfärbung immer wieder 0,02%ige TR-Lösung zugegeben wurde. Durch diese dauernde Entfernung der Enolisierungsprodukte konnte bestimmt werden, mit welcher Ausbeute die Enolisierung des Osonmoleküls überhaupt durchzuführen ist. Allerdings haften dieser Methode schwere Fehler an: Erstens erfährt die Laugenkonzentration durch die Zugabe von TR-Lösung eine steigende Verdünnung, wodurch die Enolisierung vermindert wird. Zweitens sind die Oxydationsprodukte der Osonendiole, die bei der Behandlung mit TR entstehen, ihrerseits sicher auch imstande, weiter zu enolisieren und damit TR zu verbrauchen, wodurch vollkommen falsche Werte entstehen können. Es kommt daher den Untersuchungen dieser Art nur sehr beschränkter Wert zu.

Die Versuche in Tabelle 1 bzw. Abb. 1 (Versuchsanordnung 1) zeigen, daß im Laufe von 120 Min. 32% des Osonmoleküls enolisiert wurden. Davon waren 10,8% Reduktone, während 21,2% sich beim Ansäuern wieder in nichtreduzierende Substanzen umlagerten. Da die Ergebnisse auch bei den anderen untersuchten Osonen ähnlich waren, soll hier nur an Hand des Glucosons diskutiert werden.

[9] *W. Gabryelski* und *L. Marchlewski*, Biochem. Z. **261**, 392 (1933).

Tabelle 1. Enolisierung von Glucoson*.

Einwirkungsdauer der NaOH Min.	ccm Oson**	Verbraucht ccm TR im		% Reduktionskraft im	
		alkalischen	sauren	alkalischen	sauren
		Medium		Medium	
1	1	0,3	—	2,3	—
2	1	0,5	—	3,8	—
3	1	0,9	—	6,9	—
5	1	1,2	0,1	9,3	0,00
7	1	1,7	—	13,1	—
8	1	—	0,1	—	0,00
9	1	1,8	—	13,9	—
11	1	2,2	—	16,7	—
12	1	—	0,1	—	0,77
13	1	2,2	—	16,7	—
14	1	—	0,2	—	1,55
15	1	2,3	—	17,8	—
20	1	2,6	1,0	20,0	7,7
25	1	3,0	1,3	23,0	10,0
30	1	3,3	1,3	25,5	10,0
35	1	3,3	—	25,5	—
40	1	3,6	—	27,8	—
45	1	—	1,3	—	10,0
50	1	3,7	—	28,6	—
60	1	4,0	—	31,0	—
90	1	4,0	—	31,0	—
120	1	4,15	1,4	32,0	10,8

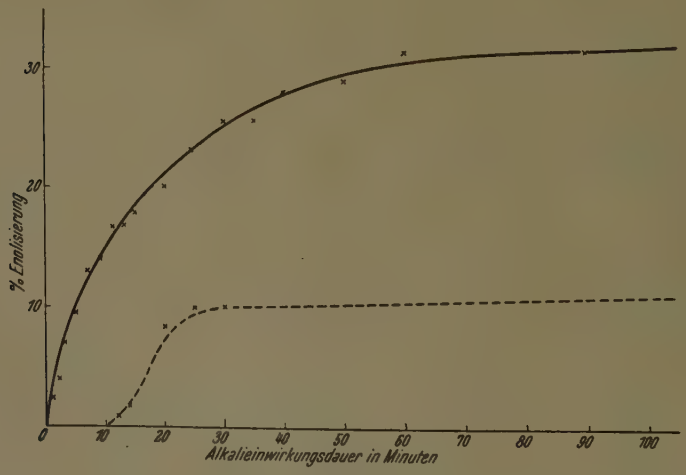
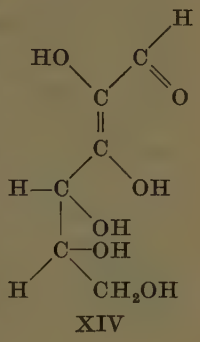


Abb. 1.

* 90 mg Glucoson, 200 mg NaOH, gelöst in 50 ccm H_2O = 0,01 m bzw. 0,1 n.

** Das hier verwendete Präparat wurde durch Zerlegen des Osazons mit Benzaldehyd hergestellt.

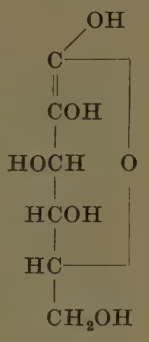
Wenn wir die Formeln der möglichen Strukturen betrachten und uns die Frage vorlegen, welche mit unseren Ergebnissen in Einklang zu bringen sind, so muß festgestellt werden: Lägen die Osone in Form IV vor, so müßte jede Enolisierung sofort zu dem Körper I führen, der ein echtes Redukton darstellt und aller Wahrscheinlichkeit nach im sauren Medium beständig ist. Darüber soll später noch mehr gesagt werden. Zumindest könnte aber die Transform XIV dieser Verbindung keinen Halbacetalring bilden und müßte daher stabil sein. Da aber bei der Enolisierung initial überhaupt kein Redukton entsteht, scheidet die Form IV vollständig aus den möglichen aus. Die Form VIII würde ebenfalls bei der Enolisierung nur Verbindungen vom Typus I liefern und ist daher aus den gleichen Gründen wie IV abzulehnen. Ähnlich liegen die Dinge bei Form X und XV. Eine Enolisierung würde bei X nach Öffnung des Lactolringes am C_2 ebenfalls nur die Verbindung I liefern. Das gleiche gilt nach XV, da die Hydratform des Aldehyds unter der Einwirkung des Alkalis den Aldehyd rückbilden würde.



XIV

Damit können wir also die Formen IV, VIII, X und XV aus unseren Betrachtungen ausschließen. Es bleiben somit nur die Formen II, IX, XI, XII, XIII und XIV zur weiteren Diskussion.

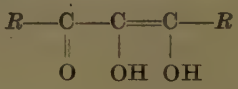
Davon besitzen die Formen II, IX und XIV einen einfachen Lactolring und eine freie Ketogruppe bzw. deren Hydrat. Die Form IX und die in Furanosestruktur vorliegenden Formen von XIV dürften aber nach den derzeitigen Kenntnissen über die Ringformel der Zucker nur in ganz geringer Menge, wenn überhaupt, vorhanden sein. Eine Enolisierung kann bei den genannten Formen II, IX und XIV zu einem Körper III führen, wie ihn *Brüll* im Gleichgewicht mit II annimmt bzw. zu einem Körper XVII. Dies würde aber einer Disproportionierung gleichkommen, da diese Form das Enol einer Säure darstellt, deren Lactonring in Alkali nicht beständig wäre. Der Körper III könnte nach unseren Erfahrungen in Alkali TR reduzieren und würde beim Ansäuern wieder in II übergehen. Durch diese Eigenschaften könnten unsere Beobachtungen bei der Enolisierung erklärt werden und es würde verständlich sein, daß Substanzen auftreten, die nur im alkalischen Medium reduzierend auf TR wirken. Allerdings wäre es andererseits bei ausschließlichem Vorhandensein dieser Formen unverständlich, warum die Enolisierung z. B. des Glucosons (Tabelle 1 und Abb. 1) relativ langsam vor sich geht und nicht rasch den Maximalwert erreicht, da die Enolisierung bekanntlich eine Reaktion darstellt, die unter Alkalieinwirkung



XVII

relativ schnell abläuft. Es müßte sich durch das Beseitigen des gebildeten Endiols mit TR das Gleichgewicht verhältnismäßig rasch auf die Seite des letzteren verschieben und somit eine Oxydation des gesamten Osons in kürzester Zeit möglich sein. Außerdem würde man bei alleiniger Anwesenheit von II in α- bzw. β-Form zumindest in nicht wäßrigen Flüssigkeiten (Störung durch Hydratbildung) eine Kristallisation der Osone erwarten können. Da dies nicht der Fall ist und auch aus vorstehenden Gründen nehmen wir an, daß außer der Form II und eventuell XIV in wäßriger Lösung Isomere der Formen XI, XII und XIII vorkommen. Von diesen ist wiederum das Ringsystem XIII sicher nur von untergeordneter Bedeutung, so daß vor allem XI und XII zur Diskussion stehen. Diese Doppelringsysteme können aber nur dann die Verbindung III bilden, wenn der Lactolring am C_2 gelöst wird. Entsprechend den Beobachtungen an den Säuren des Typs der 2-Ketogluconsäure scheint die Enolisierung von der Fähigkeit bzw. der Geschwindigkeit der Öffnung dieses Ringes abhängig zu sein. Die Geschwindigkeit der Ringöffnung wäre also auch in unserem Falle maßgebend für die Geschwindigkeit der Enolisierung.

Damit wäre eine Erklärung für das Auftreten der nur im alkalischen Milieu TR reduzierenden Körper geliefert, nicht aber für die hierbei ebenfalls entstehenden Reduktone. Unter Reduktonen verstehen wir, dies sei nochmals betont, im Gegensatz zu *v. Euler*[10] Körper, die die

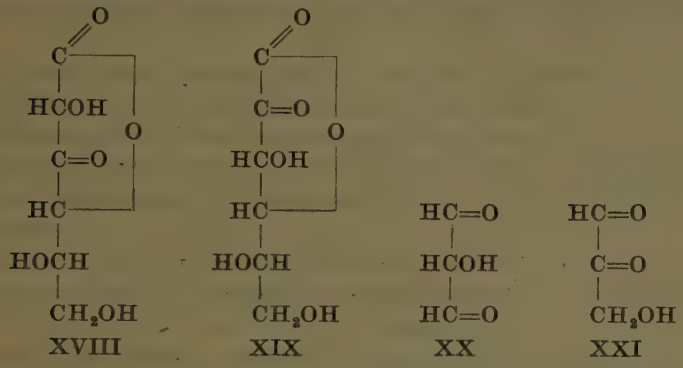


Endiol-(α)-α-carbonylgruppierung im Molekül besitzen. Solche treten nun, wie wir mit TR und auch polarographisch nachweisen konnten, bei der Alkalibehandlung der Osone in Erscheinung. Bei den milden Bedingungen, die wir wählten, sind Körper der Struktur I zu erwarten. Daß die bei unseren Versuchen gebildeten Reduktone nicht mit Glucoredukton identisch sind, konnten wir durch Fällungsversuche mit Bleiacetat im neutralen Medium zeigen, wobei weder fällbare Substanzen auftraten, noch eine Minderung der Reduktone. Im übrigen sollen weitere Untersuchungen vornehmlich mit Hilfe der Papierchromatographie Aufschluß über die Natur dieser Körper bringen.

Es ist also anzunehmen, daß die genannten Reduktone durch Öffnung des Lactolringes am C_1 aus den Verbindungen des Typus II bzw. III gebildet werden. Daß diese Körper im sauren Milieu beständig sind und, erst einmal gebildet, nicht wieder in die Lactolform übergehen, ist aus folgenden Gründen anzunehmen: Weder die Ascorbinsäure, noch das Glucoredukton oder andere Reduktone neigen zur Bildung von Acetalen

[10] *H. v. Euler* und *H. Hasselquist*, Reduktone. Stuttgart. 1950.

oder Hydraten am C-Atom 1, zumindest sind bisher keine solchen Verbindungen bekannt geworden. Die Bildung solcher Verbindungen würde nämlich den stabilisierenden Einfluß der CO-Gruppe auf die Endiolgruppe aufheben und die genannte Verbindung müßte in die Isomeren, das heißt Tautomeren übergehen. Das wären aber im Falle der Ascorbin-



XVIII XIX XX XXI

säure die Verbindungen XVIII und XIX, wobei von XIX bekannt ist, daß sie in neutralem Medium nicht wieder in Vitamin C übergehen kann. Das gleiche gilt vom Glucoredukton, das in die Verbindungen XX und XXI übergehen müßte, von denen XXI keineswegs spontan Redukton bildet. Wäre also eine Acetalisierung oder nur Hydratisierung der C=O-Gruppe der genannten Reduktone möglich, so könnten diese Verbindungen in Wasser oder Alkohol nicht beständig sein. Außerdem scheint die C=O-Gruppe in den Reduktonen nicht als solche zu reagieren, wie wir gemeinsam mit *H. F. Bauer*[11] zeigen konnten.

Aus diesen Gründen darf man also annehmen, daß wir tatsächlich Reduktone in unseren Lösungen hatten, die das ursprüngliche Kohlenstoffgerüst der Osone enthalten.

Wenn wir also Reduktone in den enolisierten Osonlösungen finden, so ist deren Menge ein Ausdruck für die Öffnung des Lactolringes am C_1 der Körper vom Typus III und es hängt daher die Bildung der Reduktone nur von der Geschwindigkeit der Öffnung dieses Ringes ab, zumal im Moment der Öffnung sofort der Reduktoncharakter auftritt und ein Ringschluß unmöglich wird. Es ist somit die Bildung der Reduktone eine Funktion der Geschwindigkeit der Ringöffnung.

Wir können also auf Grund der Enolisierungsversuche wahrscheinlich machen, daß nur die Formen II und XIV (in geringer Menge) und die Formen XI und XII in größerer Menge in einer wäßrigen Osonlösung auftreten können. Dazu kommen vielleicht noch Di- und eventuell Trimerisationsprodukte, wie später ausgeführt werden wird.

[11] *F. Petuely* und *H. F. Bauer*, Mh. Chem. **83**, 758 (1952).

Papierchromatographische Untersuchungen.

Die Osone wurden in 2%iger wäßriger Lösung mittels einer Öse auf das Papier aufgebracht. Wir verwendeten das absteigende Verfahren auf Papier *Schleicher & Schüll*, 602 h : P. Als Entwicklungsflüssigkeit diente die obere Schicht einer Mischung von 50 Wasser, 40 Butanol und 10 Eisessig. Die Laufzeit betrug meist 15 bis 20 Stdn. bei durchschnittlich 20° C. Wir entwickelten vornehmlich mit einer 1%igen Lösung von 3,4-Dinitrobenzoesäure in 2 n Na_2CO_3 bei 100°.

Das Glucoson ergab ähnlich wie die anderen Osone nicht Flecke, sondern zeigte verwaschene Verteilungsstreifen, die von den R_F-Werten der Disaccharide bis zu den R_F-Werten der Glucose und Fructose und darunter reichten. Ein Maximum zeigte sich in der Höhe der Glucose und ein schwächeres in der Höhe der Lactose. Interessanterweise erschien bei allen Osonen in der Höhe der Disaccharide im oberen Maximum bei Besprühen mit dem Reagens schon in der Kälte ein Fleck, der somit eine Form sichtbar machte, die unter dem Einfluß des 2 n Natriumcarbonats spontan enolisierte. Diese Ergebnisse lassen folgende Schlüsse zu: Es liegen die Osone in einem dynamischen Gleichgewicht vor, ähnlich den Lactonen der Glyconsäuren. Durch die Störung des Gleichgewichtes während der Chromatographie kommt es immer wieder zur Nachbildung der im Gleichgewicht befindlichen Formen und damit zu verwaschener Verteilung. Bemerkenswert ist hierbei der Umstand, daß zwei Verteilungsmaxima bestehen, somit also zwei besondere Strukturen vorherrschen. Wichtig und für unsere vorhergehenden Betrachtungen beweisend ist der Umstand, daß das eine Maximum, nahe der Stelle der Lactose, Enolisierung und damit Reduktion in der Kälte, nicht aber Entfärbung von TR zeigt. An dieser Stelle befindet sich also die Form, die wir bei unseren Enolisierungsversuchen im Reagensglas erfaßten. Sie steht offensichtlich im Gleichgewicht mit der anderen Form, die weiter unten in der Höhe der Glucose konzentriert ist. Es muß sich bei dieser reduzierenden Form offensichtlich um einen Typus handeln, der entweder eine freie oder zumindest eine sehr schwach gebundene Ketogruppe enthält. Es könnten dies also die Formen II, XIV oder eine der Formen XI und XII sein. Wir glauben aber, daß XI und XII nicht in Betracht kommen, da es sonst unverständlich wäre, wieso die übrigen Teile der Osonverteilung nicht schon in der Kälte reduzieren.

Abb. 2. 1. 2%ige Lösung von Glukoson. 2. Je 1%ige Lösung von Laktose, Glukose und Fruktose.

Nach der Stellung der Flecke bei den Disacchariden könnte man vielleicht vermuten, daß die Form II dimerisiert ist und diese Dimeri-

sation durch Alkali rasch und leicht rückgängig gemacht wird. Allerdings kann diese Vermutung schwerlich bewiesen werden. Sicher ist jedenfalls, daß eine besonders leicht enolisierbare Form im Gleichgewicht der verschiedenen Osonformen existiert und daß die Hexosone offensichtlich teilweise in einem Zweiringsystem vorliegen können. Diese Formen stehen ihrerseits im Gleichgewicht mit der Form, die anscheinend nur ein Ringsystem im Molekül aufweist und leicht enolisierbar ist.

Damit und mit den Enolisierungsversuchen ist aber bewiesen, daß bei den Osonen die Ringöffnung der Lactolringe sowohl am C_1 als auch am C_2 durch Alkali nicht ohne weiteres und rasch verläuft, wie man nach den bisherigen Ansichten über solche Ringsysteme vermuten könnte. Ausführliche Untersuchungen darüber werden in Kürze mitgeteilt werden.

Zusammenfassung.

Die wahre Struktur des Glucosons und der Osone überhaupt wurde bisher nicht einwandfrei bewiesen. Verschiedene Autoren glaubten auf Grund bestimmter Reaktionen dem Glucoson bestimmte Strukturen zuordnen zu können, wie oben ausführlich diskutiert wurde. In der vorliegenden Arbeit wurde nun auf Grund von Enolisierungsversuchen gezeigt, daß dem Glucoson nicht eine einzige Struktur zukommt, sondern daß es offenbar ein Gemisch verschiedener isomerer Formen darstellt. Die in dem Gemisch vorhandenen Isomeren sind solche mit einer freien Ketogruppe und einem Lactolring im Molekül und andere mit zwei Lactolringen im Molekül.

Mit Hilfe der Papierchromatographie konnte gezeigt werden, daß die verschiedenen Isomeren in einem dynamischen Gleichgewicht zueinander stehen und daß ein Partner in diesem Gleichgewicht in der Kälte mit Alkali enolisierbar ist.

Die vorstehenden Untersuchungen lassen es erkärlich erscheinen, warum die eine Gruppe von Autoren dem Glucoson freie Carbonylgruppen zuschreibt, eine andere jedoch gegen das Vorhandensein einer solchen Gruppe Stellung nimmt. Die Vermutung einzelner Forscher, daß die Osone Reduktone mit einer Struktur analog der Ascorbinsäure sind, konnte einwandfrei widerlegt werden.

Die Aufbewahrung von Glucoson auch unter Licht- und Luftausschluß führt zu Veränderungen, die man allenfalls als Polymerisation deuten könnte.

Über polarographische Untersuchungen von Cumarinen. II.

Von

R. Patzak und L. Neugebauer.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. März 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 27. März 1952.)

In Fortsetzung der polarographischen Untersuchungen an Cumarinen beschäftigten wir uns mit einer Anzahl von Cumarinderivaten, an welchen wir den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Lage des Halbstufenpotentials, die Höhe des Diffusionsstromes und das Verhalten bei pH-Werten im alkalischen Bereich studierten.

I. Alkyl- und Arylcumarine.

Von den hierhergehörenden Verbindungen untersuchten wir die folgenden Derivate:

3-Methyl-cumarin, Schmp. 89°[1].
4-Methyl-cumarin, Schmp. 81°.
3,4-Dimethyl-cumarin, Schmp. 115°.
4,7-Dimethyl-cumarin, Schmp. 132°.
3,4,7-Trimethyl-cumarin, Schmp. 114°.
3-Phenyl-cumarin, Schmp. 140°.
4-Phenyl-cumarin, Schmp. 105°.

Die Auswertung der bei verschiedenen pH-Werten (kleiner als pH 8,0) aufgenommenen Polarogramme ergab die in Tabelle 1 zusammengestellten Resultate.

Bei den Methylcumarinen zeigt sich eine stabilisierende Wirkung auf das konjugierte —C=C—C=O-System, welche sich in einer Verschiebung des Halbstufenpotentials nach negativen Werten auswirkt.

---

[1] Alle angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert.

Tabelle 1.

Verbindung	$E_{1/2}$ (25°) [V]	pH-Abhängigkeit	$i_d/c \cdot k_0$ [μA]	Elektronenaufnahme
Cumarin	— 1,53	—	1,60	1
3-Methyl-cumarin	— 1,68	—	1,20	1
4-Methyl-cumarin	— 1,64	—	1,28	1
3,4-Dimethyl-cumarin	— 1,73	—	1,10	1
4,7-Dimethyl-cumarin	— 1,72	—	1,08	1
3,4,7-Trimethyl-cumarin	— $1,81_5$	—	0,98	1
3-Phenyl-cumarin	— $1,52_5$	—	0,95	1
4-Phenyl-cumarin	— $1,52_5$	—	1,08	1

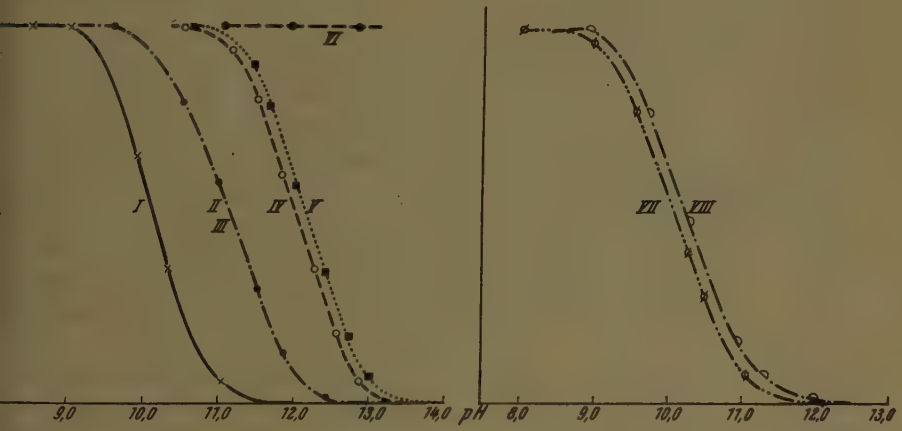


Abb. 1a und b.

I. Cumarin.
II. 3-Methyl-cumarin.
III. 4-Methyl-cumarin.
IV. 3, 4-Dimethyl-cumarin.
V. 4, 7-Dimethyl-cumarin.
VI. 3, 4, 7-Trimethyl-cumarin.
VII. 4-Phenyl-cumarin.
VIII. 3-Phenyl-cumarin.

Diese Erscheinung steht mit einer Veröffentlichung von *G. Proske*[2], sowie mit den an Chinolen von *F. Wessely* und *F. Sinwel*[3] gewonnenen Ergebnissen in Übereinstimmung. Die Stellung der Methylgruppe zur C=C-Doppelbindung scheint auf die Lage des Halbstufenpotentials keinen merklichen Einfluß zu haben.

Hingegen zeigte sich bei den Untersuchungen von Phenylcumarinen kein Einfluß der Substituenten auf das Halbstufenpotential, welches innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Wert wie der Stammkörper Cumarin aufweist. Diese Tatsache kann nur so gedeutet werden, daß die Phenylgruppe nicht in einer Ebene mit den beiden anderen Ring-

[2] *G. Proske*, Angew. Chem. **56**, 24 (1943).
[3] *F. Wessely* und *F. Sinwel*, Mh. Chem. **81**, 1055 (1950).

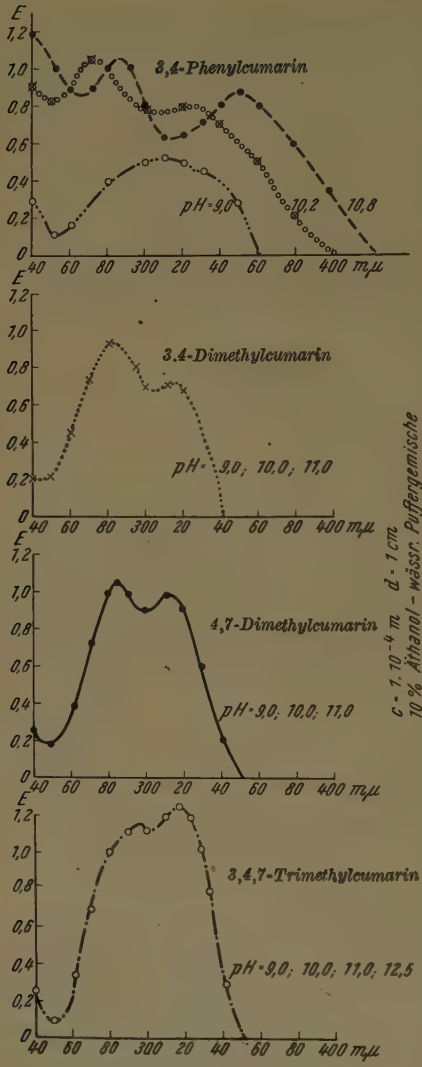


Abb. 2.

systemen liegt und dadurch keinen Einfluß auf das Elektronensystem des Laktonringes ausüben kann. Betrachtungen an Kalottenmodellen nach *Stuart* (Fa. Fisher Scientific Co., USA.) der beiden Verbindungen zeigen gleichfalls, daß der Phenylring in 3- und 4-Stellung nicht in der Ebene des Cumarinrestes liegen kann.

Die Elektronenaufnahmen betragen durchwegs unabhängig von den Substituenten 1 Elektron pro Molekül und wurden wie bei der ersten Arbeit[4] aus der Steigung der Stufe bestimmt. Durch diese Übereinstimmung mit dem Cumarin selbst liegt die Vermutung nahe, daß bei den Alkyl- und Arylcumarinen die gleiche Elektrodenreaktion auftritt wie bei der ersten Stufe des Stammkörpers, nämlich eine Dimerisation der durch Elektronenaufnahme entstehenden Radikale.

Der Diffusionsstrom besitzt bei pH-Werten, bei welchen noch keine Öffnung des Laktonringes stattfindet, einen konstanten Wert, wie dies auch beim Stammkörper der Fall ist. Erwartungsgemäß verringert sich der Diffusioasstrom mit zunehmender Raumerfüllung des Substituenten geringfügig und ist innerhalb der gebräuchlichen Konzentrationsintervalle (10^{-4} bis 10^{-2} molar) der Konzentration direkt proportional. Die Änderungen des Diffusionsstromes bei pH-Werten, bei welchen Aufsprengung des Laktonringes (im folgenden kurz „Entlaktonisierung" genannt) eintritt, geben die in Abb. 1 abgebildeten Entlaktonisierungskurven.

[4] *R. Patzak* und *L. Neugebauer*, Mh. Chem. 82, 662 (1951).

Es zeigt sich ein beachtlicher Unterschied in der Stabilität des Laktonringes der substituierten Cumarine in alkalischer Lösung, die in einer auffallenden Parallelität mit der Lage des Halbstufenpotentials steht. Je negativer bei einer Verbindung das Halbstufenpotential liegt, desto stabiler erweist sich der Laktonring im alkalischen Bereich. Auch hier zeigt sich der geringe Einfluß der Phenylsubstituenten auf die Stabilität des Laktonringes. Die Untersuchung der pH-Abhängigkeit des Diffusionsstromes erlaubt also nur geringe Rückschlüsse auf die Konstitution der betreffenden Cumarine.

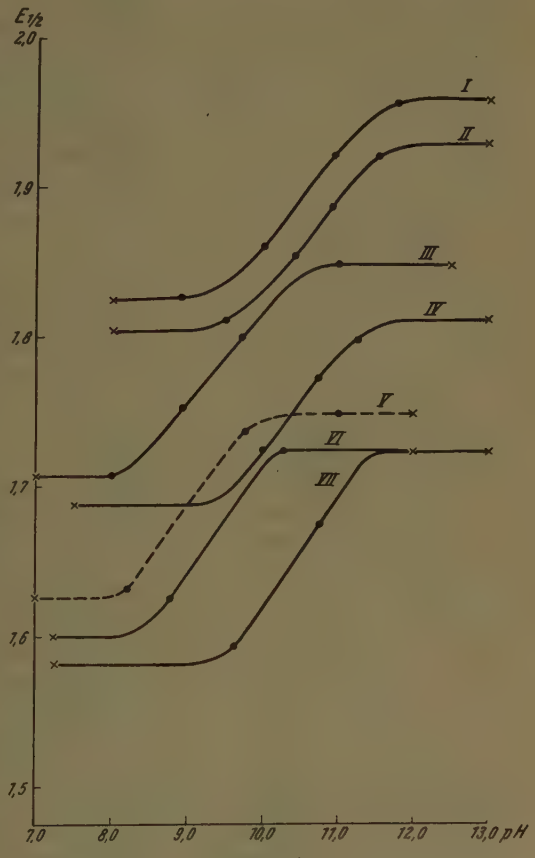


Abb. 3.
Äskuletin (I).
4-Methylumbelliferon (II).
Scopoletin (III).
7-Oxycumarin (IV).
Fraxetin (V).
Fraxidin (VI).
6-Oxycumarin (VII).

In Übereinstimmung mit den polarographischen Befunden stehen unsere Untersuchungen der UV-Spektren der folgenden vier Cumarinderivate bei verschiedenen pH-Werten, welche in Abb. 2 wiedergegeben sind.

Wie aus obenstehender Abbildung ersichtlich ist, tritt innerhalb des Stabilitätsbereiches des Laktonringes, bezogen auf den pH-Wert der Lösung, keine Änderung der dem Cumarin ähnlichen Spektren auf.

Bei Bestrahlung von Lösungen obiger Cumarine in n/10 LiOH-Lösung (enthaltend 50% Alkohol) konnte nur bei den Cumarinen, deren Laktonring dabei aufgespalten wird, nach Einstellung eines pH-Wertes von ungefähr 8,0 eine Verminderung des polarographischen Diffusionsstromes festgestellt werden, worüber in der I. Mitt.[4] nähere Angaben gemacht wurden. Über die bei dieser Bestrahlung auftretenden Umwandlungsprodukte wurde von

uns keine Untersuchung angestellt, doch dürfte es sich um den beim Cumarin analogen Vorgang der Umwandlung in die entsprechenden Cumarsäuren handeln. Das Trimethylcumarin, welches in n/10 LiOH-Lösung nicht entlaktonisiert wird, zeigt daher bei Bestrahlung keine Veränderungen. Alle im Dunkeln aufbewahrten alkalischen Cumarinlösungen zeigen nach Einstellung eines pH-Wertes von 8,0 die ursprüngliche Höhe des polarographischen Diffusionsstromes.

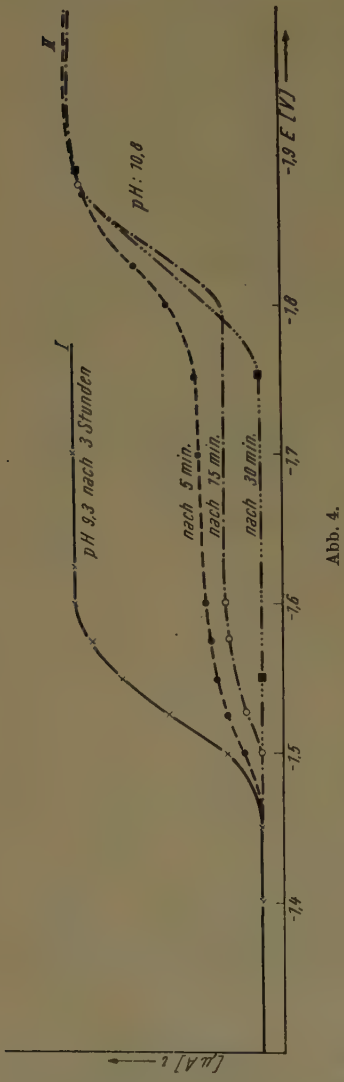


Abb. 4.

II. Oxycumarine und deren O-Alkyl- und O-Acylderivate.

Aus dieser Verbindungsklasse untersuchten wir nachstehende Substanzen:

7-Oxy-cumarin (Umbelliferon), Schmp. 236°.

7-Acetoxy-cumarin (Acetylumbelliferon), Schmp. 140°.

7-Methoxy-cumarin (Herniarin), Schmp. 118°.

Umbelliferonprenyläther, Schmp. 76°.

6-Oxy-cumarin, Schmp. 249°.

8-Methoxy-cumarin, Schmp. 89°.

5,7-Dimethoxy-cumarin (Limettin), Schmp. 147°.

6,7-Dioxy-cumarin (Äskuletin), Schmp. 271°.

6-Methoxy-7-oxy-cumarin (Scopoletin), Schmp. 205°.

6,7-Methylendioxy-cumarin (Ayapin), Schmp. 230°.

7,8-Dioxy-cumarin (Daphnetin), Schmp. 256°.

6-Methoxy-7,8-dioxy-cumarin (Fraxetin), Schmp. 228°.

6-Methoxy-7,8-dioxy-8-glucosido-cumarin (Fraxin), Schmp. 205°.

6,7-Dimethoxy-8-oxy-cumarin (Fraxidin), Schmp. 195°.

7-Methoxy-8-[γ,γ'-dimethyl-allyl-]-cumarin (Osthol), Schmp. 82°.

6-Geranyl-7-oxy-cumarin (Ostruthin), Schmp. 119°.

4-Methyl-7-oxy-cumarin (4-Methylumbelliferon), Schmp. 185°.
4-Methyl-7-acetoxy-cumarin, Schmp. 150°.

Tabelle 2.

Verbindung	$E_{1/2}$ (25° C) [V]	pH-Abhängigkeit	$i/c \cdot k_0$ [μA]	Elektronenaufnahme
6-Oxy-cumarin	— 1,56	+	1,06	1
7-Oxy-cumarin	— 1,67	+	1,10	1
7-Methoxy-cumarin	— 1,63	—	1,25	1
7-Acetoxy-cumarin	— 1,53	—	1,15	1
Umbelliferonprenyläther	— 1,63	—	1,10	1
8-Methoxy-cumarin	— 1,56	—	1,28	1
5,7-Dimethoxy-cumarin	— 1,67	—	1,16	1
6,7-Dioxy-cumarin	— 1,83	+	1,08	1
	(— 1,96)[5]			
6-Methoxy-7-oxy-cumarin	— 1,67	+	1,00	1
	(— 1,85)			
6,7-Methylendioxy-cumarin	— 1,63	—	1,00	1
7,8-Dioxy-cumarin	— 1,80	+	1,05	1
	(— 1,95)			
6-Methoxy-7,8-dioxy-cumarin	— 1,65	+	1,03	1
	(— 1,77)			
Fraxin	— 1,81	+	1,05	1
	(— 1,93)			
6,7-Dimethoxy-8-oxy-cumarin	— 1,61	+	1,08	1
	(— 1,72)			
Osthol	— 1,67$_5$	—	0,95	1
6-Geranyl-7-oxy-cumarin	— 1,71	+	1,00	1
	(— 1,85)			
4-Methyl-7-oxy-cumarin	— 1,82	+	1,15	1
	(— 1,95)			
4-Methyl-7-acetoxy-cumarin	— 1,63	—	1,17	1

Erwartungsgemäß tritt bei den Oxycumarinen im Gegensatz zu ihren Methoxy- und Acetoxyderivaten eine pH-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials auf. Die Abb. 3 (S. 779) zeigt diese Abhängigkeit bei gleichbleibender Höhe des Diffusionsstromes.

Vergleicht man die Halbstufenpotentiale der Oxycumarine bei pH-Werten, bei welchen noch keine Dissoziation der phenolischen OH-Gruppen und demnach eine Negativierung des Halbstufenpotentials eintritt, mit dem des Cumarins, so ist ebenfalls ein stabilisierender Einfluß der OH-Gruppe sichtbar, welcher besonders in Stellung 7 eine starke Verschiebung des Halbstufenpotentials bewirkt. Die O-Acetylderivate der 7-Oxycumarine zeigen ein bedeutend positiveres Halbstufenpotential als die freien Oxyverbindungen, es entspricht dem des Cumarins.

[5] Die zweite eingeklammerte Zahlenangabe stellt den Grenzwert des Halbstufenpotentials in alkalischen Lösungen dar.

Ebenso wie die Einführung einer Methylgruppe bewirkt auch die einer OH-Gruppe eine größere Stabilität des Laktonringes gegen seine Aufspaltung, wie aus den Meßpunkten in der Abb. 3 hervorgeht. Sobald

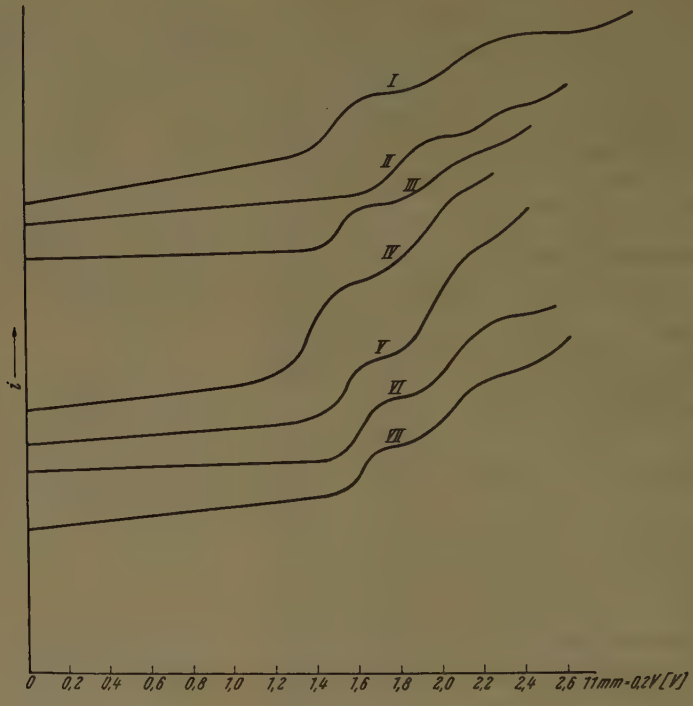


Abb. 5.

I.	4-Phenylcumarin	$1 \cdot 10^{-3}$ m	$E = {}^{1}/_{100}$.
II.	4-Methylumbelliferon	$1 \cdot 10^{-3}$ m	$E = {}^{1}/_{100}$.
III.	Umbelliferonprenyläther...	$0{,}8 \cdot 10^{-3}$ m	$E = {}^{1}/_{100}$.
IV.	5,7-Dimethoxycumarin ...	$2{,}25 \cdot 10^{-3}$ m	$E = {}^{2}/_{300}$.
V.	Pimpinellin	$0{,}3 \cdot 10^{-3}$ m	$E = {}^{1}/_{50}$.
VI.	Isoimperatorin	$0{,}85 \cdot 10^{-3}$ m	$E = {}^{1}/_{100}$.
VII.	Imperatorin	$1 \cdot 10^{-3}$ m	$E = {}^{1}/_{100}$.

jedoch der Laktonring aufgespalten ist, gehen unter starker zunehmender Farbbildung irreversible Umwandlungen vor sich.

Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, vergleichbare Werte mit den an Alkylcumarinen gewonnenen Entlaktonisierungskurven zu erhalten. Als ein ungefähres Maß für die Entlaktonisierung könnte in diesem Fall die zeitliche Verminderung des polarographischen Diffusionsstromes gelten, der jedoch hier keinen Grenzwert der Gleichgewichtseinstellung erreicht.

Besonders leicht werden die O-Acetylverbindungen der 7-Oxycumarine entacetyliert, wie aus Abb. 4 ersichtlich ist, welche das Verhalten des

O-Acetylumbelliferons beschreibt. Während bei pH = 9,3 auch nach 3 Stdn. die Form der Kurve unverändert bleibt (Kurve I), tritt bei pH = 10,8 rasch eine Verminderung des Diffusionsstromes der Acetylverbindung ein, wobei gleichzeitig die Stufe des Umbelliferons erscheint (Kurve II).

Der Diffusionsstrom der verschiedenen Oxycumarine und ihrer Derivate liegt in der gleichen Größenordnung wie bei den Alkyl- und Arylcumarinen. Er ist jedoch bei den Cumarinen mit einer freien OH-

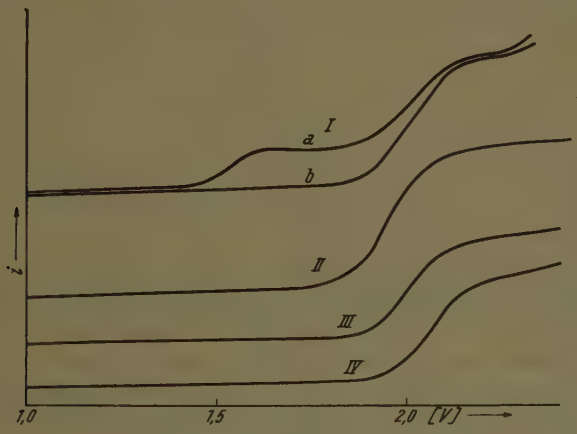


Abb 6.

Alkalische Cumarinlösung $E_{1/2}$ = —1,98 (I).
Zimtsäure $E_{1/2}$ = —1,95 (II).
p-Methoxyzimtsäure $E_{1/2}$ = —2,00 (III).
Cumarsäure $E_{1/2}$ = —2,06 (IV).

Gruppe um 20 bis 30% niedriger als bei den entsprechenden Methyläthern.

III. Furocumarine.

Aus dieser Gruppe standen folgende von uns untersuchte Verbindungen zur Verfügung:

Furo-2'3':7,8-cumarin (Angelicin), Schmp. 138°.
5-Methoxy-angelicin (Isobergapten), Schmp. 224°.
5,6-Dimethoxy-angelicin (Pimpinellin), Schmp. 118°.
5,8-Dimethoxy-psoralen (Isopimpinellin), Schmp. 149°.
Isoimperatorin, Schmp. 109°.
Imperatorin, Schmp. 102°.
Alloimperatorin, Schmp. 231°.
Alloimperatorinmethyläther, Schmp. 113°.
Oxypeucedanin, Schmp. 142°.
Ostruthol, Schmp. 136°.

Die an diesen Verbindungen gewonnenen Ergebnisse zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Verbindung	$E_{1/2}$ (25° C)	pH-Abhängigkeit	$i_d/c \cdot k_0$	Elektronenaufnahme
Angelicin	— 1,65	—	1,00	1
Isobergapten	— 1,64	—	1,05	1
Pimpinellin	— 1,61	—	1,03	1
Isopimpinellin	— 1,58	—	1,08	1
Isoimperatorin	— 1,60	—	1,04	1
Imperatorin	— 1,58	—	1,04	1
Alloimperatorin	— 1,75 (— 1,80)	+	0,98	1
Alloimperatorin-methyläther	— 1,56	—	1,00	1
Oxypeucedanin	— 1,57	—	1,00	1
Ostruthol	— 1,63	—	1,00	1

Die Halbstufenpotentiale dieser Verbindungen liegen ziemlich unabhängig von ihren Substituenten in dem gleichen engen Potentialbereich wie die übrigen bisher untersuchten Cumarinderivate. Mit Ausnahme des Alloimperatorins, welches eine freie OH-Gruppe besitzt, besteht keine pH-Abhängigkeit bei den untersuchten Verbindungen dieser Klasse. Infolge der Molekelgröße liegen die Diffusionsströme oft sehr niedrig. Auch bei diesen Verbindungen läßt sich aus der Steilheit der Stufe der Schluß ziehen, daß hier dieselbe Elektronenreaktion wie bei Cumarin vorliegt. Alle Furocumarine zeigen bei Zugabe der alkalischen Pufferlösungen (pH größer als 9,00) das Auftreten von gelben bis braungelben Farbtönen. Das Angelicin liefert hierbei eine mit der Zeit zunehmende Grünfärbung. Mit Zunahme dieser Färbung vermindert sich infolge irreversibler Veränderungen der polarographische Diffusionsstrom. Die Stabilität der Laktonform obiger Furocumarine dürfte ähnlich wie beim Cumarin selbst sein.

IV. Die zweite Stufe der Cumarinreduktion.

Wie wir bereits in unserer I. Mitt. eingangs erwähnten, läßt sich bei Verwendung von Tetraalkylammoniumbromid bzw. -hydroxyd als Leitsalz mit Sicherheit eine 2. Stufe nachweisen, welche in den meisten Fällen die gleiche Höhe wie die 1. Stufe aufweist, jedoch immer einen viel flacheren Verlauf nimmt.

Einige dieser typischen Cumarinkurven zeigt Abb. 5, in welcher ebenso wie in Abb. 6 nur die Lage der Halbstufenpotentiale richtig eingetragen ist, während auf eine Größenangabe der Stromstärke verzichtet wurde. Die Steigung der 2. Stufe ergibt entsprechend der Auswertung nach

Stackelberg eine Elektronenaufnahme von 0,5, welche auf einen irreversiblen Elektrodenprozeß hindeutet.

Während bei zunehmenden pH-Werten die Höhe der 1. Stufe der Cumarinlösung eine Verminderung zeigt, tritt eine entsprechende Erhöhung der 2. Stufe ein. Die Form dieser Stufe zeigt starke Ähnlichkeit mit den in der Abb. 6 abgebildeten Stufen der Zimtsäurederivate. Zieht man noch die Ergebnisse hinzu, welche mit Na-Amalgam-Reduktion an Cumarinen erzielt wurden, so ließe sich für die 2. Stufe eine vollständige zweielektronische Reduktion der Cumarine annehmen, welche ebenfalls auch bei den Zimtsäurederivaten eintritt.

Experimenteller Teil.

Polarographische Messungen.

Die Untersuchungen über die Alkyl- und Arylcumarine, die Oxycumarine und ihre Derivate und über die Furocumarine wurden mit demselben Gerät und den gleichen Methoden, wie in Teil I[4] beschrieben, durchgeführt. Die Studien über die 2. Stufe der Cumarinreduktion erfolgten mit einem *Heyrovsky-Shikata*-Polarograph (Modell 1939). Die Untersuchungslösungen bestanden aus 0,1 m Tetraäthylammoniumbromid- bzw. -hydroxydlösungen, 50% Äthylalkohol enthaltend.

Die Spektren wurden in der gleichen Weise, wie im Teil I beschrieben, mit einem *Beckman*-Spektrographen aufgenommen.

Die von uns untersuchten Substanzen entstammten zum Teil aus früheren, am hiesigen Institut durchgeführten Naturstoffuntersuchungen, zum Teil wurden sie von uns synthetisiert.

Für weitere Anregungen und für wertvolle Unterstützungen dieser Arbeit danken wir Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, Vorstand des II. Chemischen Universitätslaboratoriums, Wien.

Ultrarotspektren von Holz und unlöslichen Ligninen.

Von

K. Kratzl und H. Tschamler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 28. März 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

Die aromatische Natur des nativen Lignins wird auch heute noch von verschiedenen Seiten angezweifelt[1]. Alle chemischen Isolierungsmethoden können Umwandlungen mit sich bringen, obwohl z. B. bei einer Extraktion mit Alkohol bei Zimmertemperatur, die zur Darstellung des nativen Lignins nach *F. Brauns*[2] führt, kaum wesentliche Veränderungen zu befürchten sind. Deshalb sind physikalische Befunde eine wichtige Ergänzung der chemischen. Das bedeutendste Resultat wurde von *P. W. Lange*[3] erhalten. *P. W. Lange* untersucht im botanischen Schnitt im Quarzmikroskop die Absorption im UV und konnte eine für aromatische Substanzen charakteristische Absorption feststellen. Damit ist ihm der Nachweis der Lokalisation von aromatischen Körpern in der Mittellamelle geglückt. *W. Sohn*[4] hatte in einer kritischen Arbeit gezeigt, daß Zucker bei schwach saurer Behandlung auch schon unter sehr milden Bedingungen in diesem sonst für aromatische Substanzen charakteristischen Bereich von 2800 Å ein Maximum der Absorption aufweisen. Er führt diese Erscheinung auf Entstehung von Polyfurankörpern zurück und kommt insofern zu einer Kritik der Aussagen *P. W. Langes*, indem er schreibt: „Die Aussage *P. W. Langes*, daß die Frage des Lignins

[1] *F. Schütz* und *P. Sarten*, Cellulosechemie **21**, 35 (1943). — *F. Reiff* und *H. Haas*, Angew. Chem. **61**, 210 (1949).

[2] *F. Brauns*, Paper Trade J. **111**, Nr. 14, 33 (1940); J. Amer. chem. Soc. **61**, 2120 (1939).

[3] *P. W. Lange*, Svensk Papperstidn. **47**, 262 (1944); **48**, 241 (1945); Abstr. of communic. Ist. Intern. Congr. of Biochemistry, S. 251. Cambridge. 1949.

[4] *A. W. Sohn*, Papier **4**, 379 (1950).

durch spektrographische Methoden endgültig entschieden sei, erscheint bedenklich und wir möchten sie dahingehend abändern, daß die Frage nach der Einheitlichkeit der Holzkonstituenten in ihrer Gesamtheit durch diese Methoden nicht entschieden werden kann."

Die Kritik von *W. Sohn* über gelöste Ligninpräparate erscheint uns sehr wertvoll. Zur Kritik an den Versuchen *P. W. Langes* sei bemerkt, daß *P. W. Lange* in seiner Arbeit ja die Frage der Einheitlichkeit der Holzinkrusten nicht aufwarf, er fand nur, daß in der Mittellamelle ein Stoff lokalisiert ist, der von aromatischer Natur ist.

Da in der Mittellamelle das Lignin angereichert ist und dieses UV-Maximum auch für zuckerfreie Lignine (*Brauns'* Nativlignin) in Lösung charakteristisch ist, erscheinen uns die Befunde *P. W. Langes* nach wie vor äußerst wichtig.

Im Verlauf der Arbeiten mit wasserlöslichen Holzextrakten (WH.)[5] zogen wir auch die UR-Spektroskopie zur Klärung der Frage des Vorkommens aromatischer Einheiten in diesen Extrakten heran. Die UR-Spektroskopie wurde namentlich von der Heidelberger Schule *K. Freudenbergs*[6] zur Klärung von Konstitutionsfragen des Lignins herangezogen. Aber auch amerikanische Autoren[7] verwenden heute das differenzierte

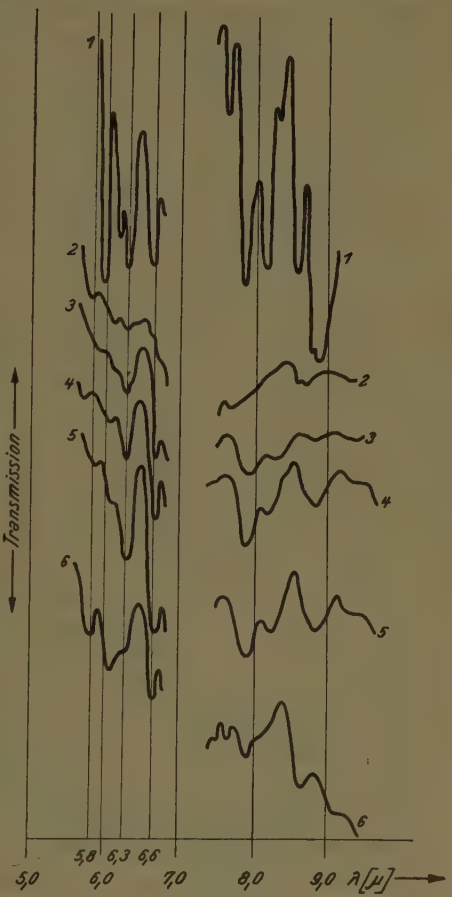


Abb. 1. Ultrarotspektren von: 1. Methylconiferylaldehyd, 2. wasserlöslicher Holzanteil, 3. H_2SO_4-Lignin aus 2, 4. Nativlignin (*Brauns*), 5. HCl-Lignin, 6. Fichtenholz zwischen 5,7 und 9,0 μ.

[5] Über die Darstellung und die Eigenschaften dieses Präparats wird in dieser Zeitschrift demnächst berichtet werden.

[6] *K. Freudenberg, W. Siebert* und *W. Heimberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **83**, 533 (1950). — *K. Freudenberg*, ebenda **84**, 961 (1951).

[7] *W. J. Schubert* und *F. F. Nord*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3835 (1950). — *S. F. Kudzin* und *F. F. Nord*, ebenda **73**, 690 (1951). — *R. M. de Baun* und *F. F. Nord*, ebenda **73**, 1358 (1951). — *E. J. Jones*, Tappi **32**, 167 (1949).

UR-Spektrum des Lignins zu Fragen der Identifizierung und der Konstitutionsaufklärung.

Die oben genannten Autoren erhielten die UR-Spektren zwischen 3 und 15 μ dadurch, daß sie die verschiedenen *Lignine* zuerst *in Lösung* brachten (Dioxan, Aceton, Alkohol usw.) und das Lösungsmittel nach Auftragen auf das NaCl-Fenster der Zelle verdampften. Wir hatten es bei unseren Präparaten mit Stoffen zu tun, die in diesen Lösungsmitteln unlöslich sind und waren deshalb auf die Paraffinölpastenmethode angewiesen; außerdem sollte nur der für eine Aussage über die aromatische Struktur charakteristische Bereich von 6,1 bis 6,8 μ erfaßt werden. Da so gezeigt werden kann, daß auch unlösliche Ligninpräparate charakteristische Absorptionsstellen im UR aufweisen (siehe Abb. 1), untersuchten wir noch andere Ligninpräparate, wie das Schwefelsäurelignin des WH., ein nach *R. Willstätter* dargestelltes Salzsäurelignin aus Fichtenholz, zu Vergleichszwecken (mit der Originalaufnahme) das native Lignin nach *F. Brauns* und schließlich auch noch entharztes Fichtenholz. Inzwischen ist uns eine Arbeit von *F. Brauns* [Tappi **35**, 67 (1952)] zur Kenntnis gelangt, in welcher die UR-Absorption von kolloidhomogenisiertem *Fichtenholz* im Spektralbereich von 2,8 bis 11 μ untersucht wurde. Die Transmissionskurven stimmen mit den unsrigen weitgehend überein. Um einen Vergleich mit einer Modellsubstanz zu haben, wurde in gleicher Weise Methylconiferylaldehyd (3,4-Dimethoxyzimtaldehyd) aufgenommen.

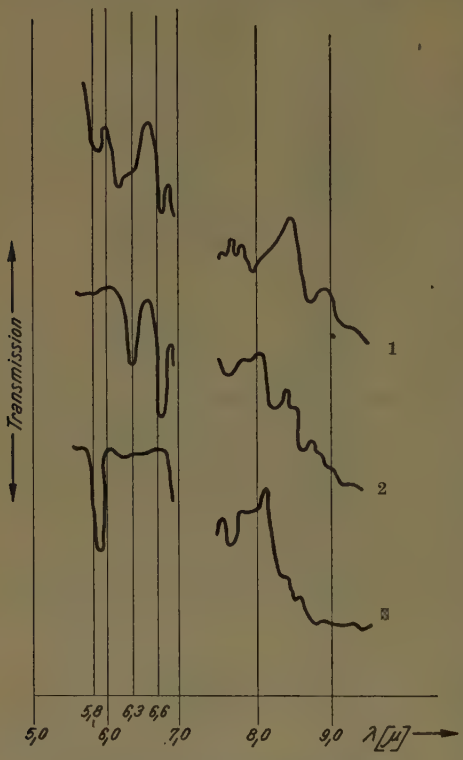


Abb. 2. Ultrarotspektren von Fichtenholz (1), 6-Tritylcellulose (2) und Methylcellulose (3) zwischen 5,7 und 9,0 μ.

Die UR-Spektren in den folgenden Abbildungen wurden mit Hilfe eines Ultrarot-Spektrometers der Fa. *Perkin-Elmer* (Mod. 12 C) aufgenommen.

In allen Präparaten der Abb. 1 ist die Bande bei zirka 5,8 bis 6 μ, die einer C=O-Dehnfrequenz entspricht, ausgeprägt enthalten. Am

schwächsten im Lignin des WH., am stärksten im Holz selbst. Beim Holz können noch endständige Aldehydgruppen der Zucker, bzw. die C=O-Banden aus den Karboxylgruppen der Uronsäuren hinzukommen, die sicherlich zur Intensitätssteigerung dieser Banden beitragen. Die beiden Banden bei 6,3 und 6,6 μ, welche bei allen bisher untersuchten Ligninpräparaten auftraten, werden allgemein den aromatischen C=C-Dehnfrequenzen zugeordnet. Grundsätzlich sind aber beide Banden im WH. und im Fichtenholz vorhanden. Beim WH. ist die kurzwelligere stark, die langwelligere Bande schwach ausgebildet; beim Fichtenholz ist dies umgekehrt. Alle Lignine haben diese beiden Banden stark ausgeprägt; dies ist offenbar darauf zurückzuführen, daß der neben dem Lignin im Holz bzw. WH. vorhandene Zuckeranteil entfernt ist. Im Bereich von 7,5 bis 9,5 μ zeigen die Präparate keine eindeutig zuzuordnenden Absorptionsstellen, wie alle bisher untersuchten Ligninpräparate[6, 7], doch ist eine gewisse Ähnlichkeit auch in diesem UR-Spektralbereich nicht zu verkennen. Zum Vergleich für eine Modellsubstanz mit aromatischem Kern und Carbonylgruppe wurde der Methylconiferylaldehyd untersucht, der eine ausgeprägte C=O-Dehnfrequenz der Aldehydgruppe bei 6,0 μ und die beiden aromatischen C=C-Dehnfrequenzen bei 6,3 und 6,6 μ besitzt. Da die Aufnahmen der UR-Spektren in Paraffinöl erfolgten, wurden die Banden zwischen 6,8 und 7,3 μ in den Abbildungen nicht aufgenommen, weil einerseits Paraffinöl in diesem UR-Bereich zwei starke Absorptionsstellen (CH_2- und antisym. CH_3-Knickschwingung bei $\sim 6{,}8\,\mu$, bzw. sym. CH_3-Knickschwingung bei $\sim 7{,}3\,\mu$) aufweist, anderseits hier keine eindeutigen Absorptionsstellen für Aromaten liegen.

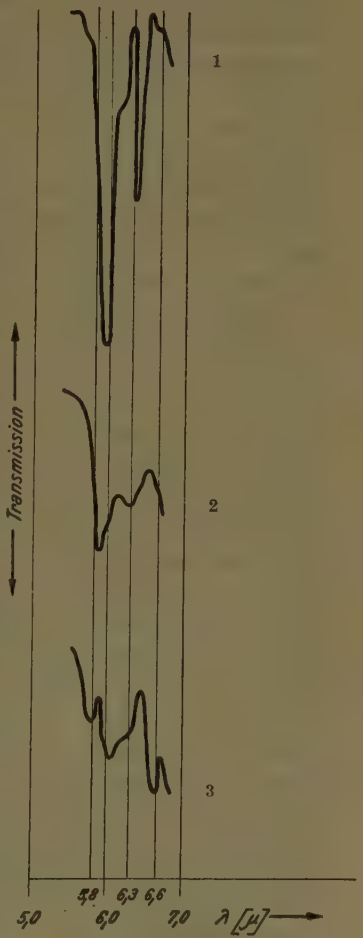


Abb. 3. Ultrarotspektren von Furfurol (1), Furfurolharz (2) und Fichtenholz (3) zwischen 5,7 bis 6,8 μ.

Um ein Modell für ein Polysaccharid mit und ohne aromatischer Substitution zu haben, stellen wir in Abb. 2 die von *L. P. Kuhn*[8] ge-

[8] *L. P. Kuhn*, Analyt. Chem. 22, 276 (1950).

messenen UR-Spektren von Methyl- und Tritylcellulose vergleichend unserem UR-Spektrum des Fichtenholzes gegenüber. Die Methylcellulose enthält keine Bande zwischen 6,1 und 6,7 μ. Die bei 6,0 μ auftretende Bande führen die Autoren auf bei der Darstellung gebildete COOH-Gruppen zurück. Wird aber die Cellulose mit etwa 50% Aromaten (6-Tritylcellulose) substituiert, so treten die beiden charakteristischen aromatischen C=C-Banden eindeutig auf. Die Tritylcellulose wird somit in diesem Bereich zu einem qualitativen Modell für ein mit Aromaten versehenes Polysaccharid, wie es in ähnlicher Art die unveränderte pflanzliche Zellwand darstellt. Man kann gegen die Zuordnung der 6,3- und 6,6-μ-Banden in den UR-Spektren des Holzes denselben Einwand machen wie gegen die UV-Spektren, daß nämlich auch Zuckerumwandlungsprodukte, z. B. Furfurol, in demselben Absorptionsbereich charakteristische Banden besitzt, wie Abb. 3 zeigt.

Nun kann aber Furfurol oder Oxymethylfurfurol selbst in der Zellwand wohl kaum vorhanden sein, man könnte höchstens an Polyfurane denken. Wir haben deshalb Furfurol durch Kochen mit 2%iger Salzsäure polymerisiert und von dem entstandenen Harz ein UR-Spektrum zwischen 5,7 und 6,8 μ aufgenommen. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß beim Furfurolharz wohl bei 6,3 μ eine Bande auftritt, hingegen sich bei 6,6 μ sicherlich keine Absorptionsstelle befindet. Dieser Befund steht völlig im Einklang mit den allgemeinen Erfahrungen, daß bei Vorliegen von einer oder mehreren nicht kumulierten oder konjugierten C=C-Bindungen nur eine Bande bei zirka 6,2 μ zu erwarten ist. Es ist deshalb die UR-Absorption des Fichtenholzes mit der des in seiner Konstitution ungeklärten Furfurolharzes grundsätzlich nicht vergleichbar. Es soll noch bemerkt werden, daß das Auftreten der 5,9-μ-Bande (C=O-Dehnfrequenz einer Aldehydgruppe) im Polymerisat weitgehend für eine Polymerisation des Furfurols über die C-Atome des Furankernes spricht. Auf keinen Fall können aber die monomeren oder polymeren Zucker, ihre hydrolytischen Abbauprodukte, wie Furfurol, Reduktinsäure[9], Oxymethylfurfurol usw., oder deren saure Kondensate (Polyfuroide), bei der Oxydation Vanillin ergeben. Die spektroskopischen Befunde, sei es im Ultraviolett oder nun auch im Ultrarot, sind somit starke Hinweise auf das Vorhandensein von aromatischen Benzolringen im Holz und Lignin, zum Beweis werden sie erst in Verbindung mit den Resultaten des chemischen Abbaues.

Zusammenfassung.

Die Ultrarotspektren verschiedener unlöslicher und löslicher Lignine, sowie des Trockenrückstandes eines wäßrigen Holzextrakts und Fichten-

[9] *A. W. Sohn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **82**, 230 (1949).

holz, lassen Absorptionsbanden bei 6,3 und 6,6 μ erkennen, die allgemein für C=C-Dehnfrequenzen einer aromatischen Verbindung charakteristisch sind. Ein spektroskopischer Hinweis dafür, daß in der unveränderten, verholzten, pflanzlichen Zellwand aromatische Verbindungen vorliegen, liegt weiter darin, daß das UR-Spektrum von Fichtenholz dem der 6-Tritylcellulose im Spektralbereich zwischen 6,2 bis 6,8 μ sehr ähnlich ist, hingegen sich vom UR-Spektrum der Methylcellulose und eines Furfurolharzes wesentlich unterscheidet.

Die Synthese der β-d-Glukoside des Vanillinsäurediäthylamids und des Vanillinsäurepiperidids.

II. Mitteilung[1]: Zur Chemie des Vanillins und seiner Derivate.

Von

K. Kratzl und **M. Nelböck-Hochstetter.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 1. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

Im Verlauf der Synthese pharmakologisch wirksamer Substanzen, die sich vom Vanillin ableiten, haben wir, um deren Löslichkeitsverhältnisse zu verändern, auch zwei Glukoside von Vanillinsäurederivaten dargestellt.

Die Glykosidierung biologisch aktiver Substanzen mit gleicher Zielsetzung wurde bereits wiederholt versucht: so haben in jüngster Zeit *Ch. Meystre* und *K. Miescher*[2] die d-Glukoside von Cortison und 11-Desoxocortison dargestellt, um die therapeutischen Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungen durch eine wasserlösliche Form derselben zu erhöhen.

Über die Veränderung der biologischen Wirkung durch Glykosidierung liegen sehr verschiedene Beobachtungen vor: so kann dadurch in vielen Fällen die physiologische Wirkung des Aglykons verstärkt werden[3]. Durch Verschluß der beiden Aminogruppen des p,p'-Diaminodiphenylsulfons mit Galaktose wurde das Chemotherapeutikum Tibatin erhalten, dessen Wirksamkeit die des Aglykons weit übertrifft. Die Wirkungssteigerung wird hier sowohl auf die gute Löslichkeit und somit bessere Resorption und Ausscheidung als auch auf die bessere Verträglichkeit zurückgeführt[4].

---

[1] I. Mitt. siehe Mh. Chem. **83**, 18 (1952).

[2] Helv. chim. Acta **34**, 2286 (1951).

[3] *S. Fränkel*, Arzneimittelsynthesen, 3. Aufl., S. 713. Berlin: Springer-Verlag. 1912.

[4] *G. Domagk* und *C. Hegler*, Chemotherapie bakterieller Infektionen, 3. Aufl., S. 17. Leipzig: Verlag S. Hirzel. 1944.

In anderen Fällen bleibt der Zucker ohne jeden Einfluß auf die Wirksamkeit des Aglykons, wie im Falle des Morphinglukosids[5].

Schließlich sind auch Versuche bekannt, bei welchen durch Glykosidierung die physiologische Wirksamkeit des Aglykons herabgesetzt wird. So hat der eine von uns *(K. K.)* in noch unveröffentlichten Versuchen zur Biochemie des Lignins nachgewiesen, daß der Verschluß einer phenolischen OH-Gruppe (z. B. in den sogenannten Ligninbausteinen) durch Glukose die hemmende Wirkung dieser Substanzen auf das Wachstum von pflanzlichen Keimlingen abschwächt bzw. aufhebt. Durch die Glukosidierung werden somit diese phenolischen Aglukone für den Organismus der Pflanze entgiftet.

Unter den natürlich vorkommenden, biologisch aktiven Glykosiden seien die Digitalisglykoside erwähnt, von denen wiederum bekannt ist, daß die Aglykone immer schwächer herzwirksam sind, als ihre zuckerreicheren Ausgangsstoffe; durch die fermentative Spaltung derselben im Organismus wird somit ein wesentlicher Entgiftungsprozeß vollzogen[6].

Die pharmakologische Untersuchung[7] des in der vorliegenden Arbeit dargestellten Vanillinsäurediäthylamid-β-d-glukosids zeigte, daß diese Verbindung auch in der 300fachen Menge der wirksamen Dosis des Aglukons inaktiv ist. Die Glukosidierung, die in diesem Falle zu einer starken Herabsetzung der pharmakologischen Wirksamkeit führt, kann somit als Entgiftung des Aglukons angesehen werden, wobei jedoch das Glukosid kaum als Vorstufe des biologischen Abbaues anzusehen ist; wir schließen uns vielmehr der heute vorherrschenden Ansicht[8] an, wonach ähnliche Glukoside im Körper gespalten und die Aglukone durch Paarung mit Glukuronsäure bzw. Schwefelsäure als Glukuronid bzw. Sulfat ausgeschieden werden.

Der Entgiftungsvorgang in unserem Falle ist dann, wohl ähnlich wie der beim Arbutin[9], so zu erklären, daß die rasche Entgiftung als Glukuronid bzw. als Sulfat verhindert, daß das durch Spaltung nachgelieferte Aglukon die wirksame Konzentration im Blute erreicht.

Wir stellten das Vanillinsäurediäthylamid-β-d-glukosid, welches erwartungsgemäß in kaltem Wasser leicht löslich war, auf folgenden zwei Wegen dar:

---

[5] *C. Mannich*, Liebigs Ann. Chem. **394**, 223 (1912).

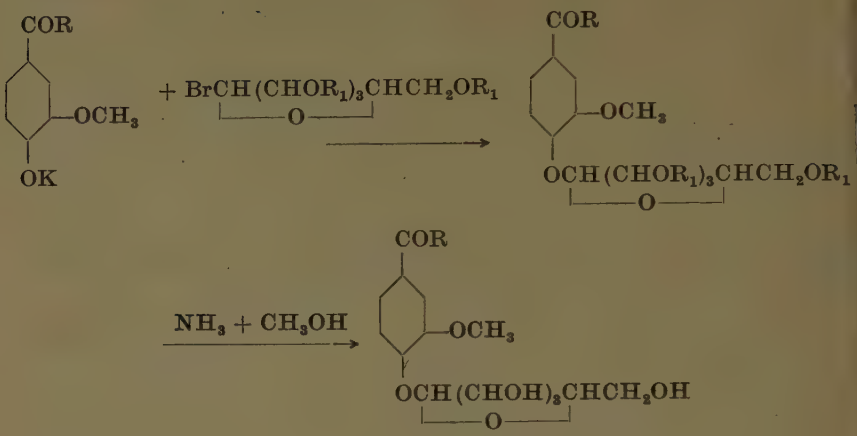
[6] *E. Hesse*, Angewandte Pharmakologie, 3. Aufl., S. 223. Berlin u. München: Verlag Urban & Schwarzenberg. 1949.

[7] Diese Untersuchungen wurden am Pharmakologischen Institut der Universität Wien, Leitung Prof. Dr. *F. Brücke*, von Herrn Dr. *K. H. Ginzel* durchgeführt, wofür wir zu besonderem Dank verpflichtet sind.

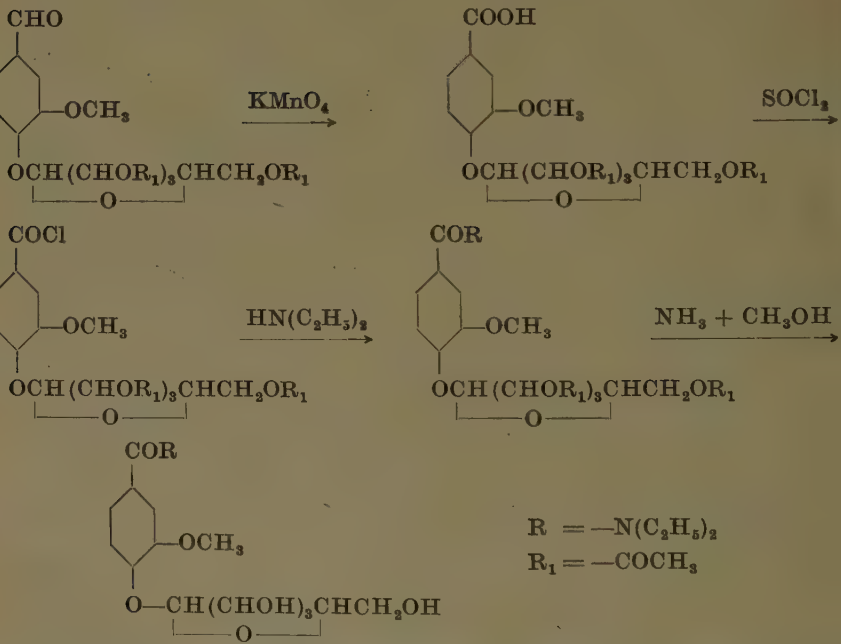
[8] *D. J. Bell*, Introduction to Carbohydrate Chemistry, 2. Aufl., S. 18. London: University Tutorial Press Ltd. 1948.

[9] *R. Bass*, Z. exper. Path. Ther. **10**, 120–131 (1911); Chem. Zbl. **1912 I**, 741.

1.



2.



Das auf beiden Wegen gewonnene Glukosidacetat und freie Glukosid des Vanillinsäurediäthylamids ergab im Mischschmelzpunkt innerhalb log, des Schmelzintervalls keine Depression.

Das Vanillinsäurepiperidid-β-d-glukosid ($R = -N\langle H$) wurde analog, aber nur auf dem zweiten Weg dargestellt.

Bei der Identifizierung der vorletzten und letzten Stufe traten infolge des Kristallwassergehaltes dieser Verbindungen Schwierigkeiten auf, eine in der Chemie der Glukoside geläufige Erscheinung. In den meisten Fällen führt eine mehr oder weniger scharfe Trocknung zum Ziel; während wir auf diese Weise die Glukosid-acetate wasserfrei darstellen konnten, gelang uns dies nur bei einem der freien Glukoside; bei dem anderen ($R = -N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$) trat, selbst bei der Trocknung im Hochvakuum, die Wasserabgabe unter geringer Zersetzung der Substanz ein. Um in diesem Falle die Identität der auf beiden Wegen gefundenen Verbindungen bzw. ihre Konstitution weiter zu sichern, wurde folgendermaßen verfahren:

1. Spaltung des Glukosids in Vanillinsäurediäthylamid und Glukose.
2. Rückacetylierung des Glukosids zum Glukosidacetat.
3. Vergleich der Ultrarotspektren.

Die Spaltung lieferte etwa 70% des gesuchten Aglukons. Die Rückacetylierung verlief fast quantitativ. Die Ultrarotspektren der Glukosidacetate als auch der Glukoside waren jeweils quantitativ identisch. Damit besteht kein Zweifel, daß wir auf beiden Wegen die gesuchten Substanzen erhalten haben.

Experimenteller Teil.

Da der direkte Umsatz von Acetobromglukose mit Vanillinsäurediäthylamid zunächst kein kristallisiertes Produkt ergab, wurde der Weg 2 beschritten. Grundlage hierfür war der in neuerer Zeit vielfach eingeschlagene Weg, solche Glykoside, die durch direkte Vereinigung von Acetohalogenzucker und Aglykon nur schwer zugänglich waren, durch Veränderung im Aglykon des Tetraacetats eines ähnlichen Glykosids aufzubauen. Glykosidacetate sind chemischen Einflüssen gegenüber relativ widerstandsfähig. So läßt sich z. B. Phenyl-β-d-glukosid-tetraacetat im aromatischen Kern bromieren[10] und nitrieren[11].

Vanillinsäure-β-d-glukosidtetraacetat.

Diese Verbindung wurde bereits von *F. Tiemann* und *N. Nagai*[12] beschrieben, welche sie jedoch durch Acetylierung der entsprechenden Glukosidosäure darstellten; die Glukovanillinsäure erhielt *F. Tiemann* einerseits durch Permanganatoxydation aus Coniferin[13], anderseits durch dieselbe Oxydation aus Glukovanillin[14].

Wir haben die Permanganatoxydation analog mit dem Vanillin-β-d-glukosidtetraacetat durchgeführt. Dieses von uns verwendete Ausgangsprodukt haben wir nach einer Methode von *R. M. Hann*[15] dargestellt, welcher die *E. Fischer*sche Synthese dieses Körpers[16] erheblich verbesserte. Wir

[10] *C. D. Hurd* und *W. A. Bonner*, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1764 (1945).
[11] *B. Lindberg*, Acta chem. Scand. **2**, 936/937 (1948).
[12] Ber. dtsch. chem. Ges. **8**, 1141 (1875).
[13] *F. Tiemann* und *C. Reimer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **8**, 515 (1875).
[14] *F. Tiemann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 1597 (1885).
[15] *R. M. Hann*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1631 (1934).
[16] *E. Fischer* und *K. Raske*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1475 (1909).

wollen an dieser Stelle darauf hinweisen, daß *R. M. Hann* sein Reaktionsprodukt in der Überschrift seiner Arbeit irrtümlich als β-d-Glukosidovanillin bezeichnet, obwohl es keinem Zweifel unterliegt, daß man nach dieser Methode nur zum Glukosidacetat gelangen kann.

20 g Tetraacetylglukovanillin (482,2)[17], gelöst in 150 ml Aceton, werden zum Sieden erhitzt und unter Rühren eine Lösung von 5,24 g $KMnO_4$ (158) = = 20% Überschuß und 0,78 g KOH (56,1) in 200 ml Wasser zuerst langsam und, sobald die Reaktion eingesetzt hat, rasch zutropfen gelassen. Sobald alles zugefügt ist, wird bis zum Verschwinden der Rotfärbung gekocht; hierauf wird vom Braunstein abgesaugt, das Filtrat im Vak. zur Trockene eingedampft und der glasig-amorphe Rückstand in Wasser aufgenommen; unter Eiskühlung und Rühren wird verd. Salzsäure bis zur eben sauren Reaktion zugesetzt. Der Niederschlag wird aus Wasser : Alkohol = 1 : 1 umkristallisiert. Sehr feine Nadeln, Schmp. 181 bis 182°; Ausbeute 15,5 g, das ist 75% d. Th. Schmp. und Löslichkeitseigenschaften stimmen mit dem von *F. Tiemann* beschriebenen Produkt überein.

Vanillinsäurechlorid-β-d-glukosidtetraacetat.

10 g über P_2O_5 getrocknetes Vanillinsäure-β-d-glukosidtetraacetat (498,4) werden mit 15 ml Thionylchlorid (etwa dem 10fachen Überschuß) übergossen und am Wasserbad 5 bis 7 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wird hierauf im Vak. abdestilliert und 2mal je 50 ml absol. Benzol zugefügt und ebenfalls abdestilliert. Der Rückstand löst sich in wenig heißem absol. Benzol und kristallisiert daraus in harten Prismen vom Schmp. 144 bis 145°; Ausbeute 6,53 g, das sind 63% d. Th. Das Säurechlorid ist auch im Vak. nicht lange haltbar.

$C_{22}H_{25}O_{12}Cl$.	Ber. C 51,12,	H 4,88,	Cl 6,86.
	Gef. C 51,62, 51,58,	H 4,95, 4,98,	Cl 6,89.

Vanillinsäurediäthylamid-β-d-glukosidtetraacetat.

Syntheseweg 2: 5 g Vanillinsäurechlorid-β-d-glukosidtetraacetat (516,9) werden in absol. Benzol gelöst und mit 2 Mol = 1,42 g Diäthylamin (73,1), die mit absol. Benzol verdünnt werden, unter Kühlung tropfenweise versetzt. Nach kurzem Stehen wird vom ausgefallenen Diäthylaminchlorhydrat abgesaugt und im Vak. das Benzol abdestilliert. Der Rückstand wird in wenig Pyridin gelöst und mit heißem Wasser bis zur eben beginnenden Trübung versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Kristallisation. So vorgereinigt, läßt sich das Glukosidacetat aus Alkohol-Wasser umkristallisieren. Bei langsamem Abkühlen bilden sich hierbei große, büschelige Nadeln vom Schmp. 103 bis 104°. Ausbeute 4,18 g, das sind 81% d. Th.

Vanillinsäurediäthylamid-β-d-glukosidtetraacetat.

Syntheseweg 1: 11 g Vanillinsäurediäthylamid — (223,3) = 10% Überschuß — werden in 44,7 ml alkohol. KOH gelöst und hierauf mit 18,41 g Acetobromglukose, gelöst in 50 ml Chloroform, versetzt, kräftig durchgeschüttelt und 2 Stdn. stehengelassen. Hierauf wird noch 1 Std. zum Sieden erhitzt, wodurch die Abscheidung von KBr vervollständigt wird. Das

[17] Die in runder Klammer angeführten Zahlen geben die abgerundeten Molgewichte an.

Reaktionsgemisch wird in 250 ml Eiswasser gegossen, die Chloroformschicht abgetrennt und nochmals mit Eiswasser gewaschen, getrocknet und im Vak. das Chloroform abdestilliert. Aus dem Rückstand wird durch Auskochen mit viel Wasser oder durch Behandeln mit Pyridin und Wasser, wie oben beschrieben, das Glukosidacetat in kristallisierter Form erhalten. Es läßt sich durch Lösen in Alkohol und Versetzen mit heißem Wasser (bis zur Trübung) leicht umkristallisieren. Schmp. 103 bis 104° und im Gemisch mit dem auf dem Weg 2 dargestellten Körper keine Depression. Ausbeute 7,6 g, das sind 28% d. Th.

Das lufttrockene bzw. über P_2O_5 getrocknete Glukosidacetat enthält sehr fest gebundenes Kristallwasser, welches mit etwa $^3/_4$ Mol H_2O den Analysenergebnissen am ehesten entspricht.

$C_{26}H_{35}O_{12}N \cdot {}^3/_4\, H_2O$.	Ber.	C 55,07,		H 6,49.
	Gef. (Weg 1).	C 55,19,	55,32,	H 6,30, 6,32.
	Gef. (Weg 2).	C 54,94,	55,12,	H 6,24, 6,28.

Unter extremen Bedingungen läßt sich das Glukosidacetat wasserfrei erhalten; nach 8stündigem Trocknen im Hochvak. (10^{-3} Torr) bei einer Temp. von 80 bis 90° erhielten wir folgende Analysenergebnisse:

$C_{26}H_{35}O_{12}N$. Ber. C 56,41, H 6,37. Gef. C 56,42, 56,22, H 6,42, 6,34.

Vanillinsäurediäthylamid-β-d-glukosid.

6,5 g Vanillinsäurediäthylamid-β-d-glukosidtetraacetat (553,5) werden in 50 ml absol. Methanol gelöst und 3 Stdn. trockenes NH_3-Gas durchgeleitet, die Lösung 12 Stdn. stehengelassen und hierauf in Vak. zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird aus trockenem Äthylacetat mehrmals umkristallisiert; sehr feine Nädelchen, die bei 90° erweichen und bei 95° durchgeschmolzen sind. Ausbeute 3,94 g, das sind 87% d. Th. Die auf beiden Wegen erhaltenen Glukosidacetate verhalten sich bei der Verseifung vollkommen gleichartig und geben dasselbe Verseifungsprodukt, welches *Fehling*sche Lösung nicht reduziert. $[\alpha]_D^{22,5} = -52,5°$ (Wasser). Das über P_2O_5 getrocknete Glukosid ergab eine Analyse, die einem Wassergehalt von $^5/_4$ Mol entspricht.

$C_{18}H_{27}O_8N \cdot {}^5/_4\, H_2O$.	Ber.	C 52,98,		H 7,29.
	Gef. (Weg 1).	C 52,82,	52,96,	H 7,02, 6,96.
	Gef. (Weg 2).	C 53,18,	53,07,	H 7,17, 7,24.

Beim Trocknen im Hochvak. (10^{-3} Torr) ist der Verlust des Kristallwassers mit Zersetzung der Substanz verbunden.

Spaltung des Glukosids.

0,5 g des Glukosids werden mit 1 n H_2SO_4 1 Std. auf 90° erwärmt, mit $NaHCO_3$ neutralisiert und nach kurzem Stehen das Aglukon abfiltriert und aus Ligroin umkristallisiert; Schmp. 95 bis 96°; Ausbeute 0,22 g, das sind 68% d. Th. Die Glukose wurde als Phenylosazon abgeschieden. Schmp. 205°; bei beiden Spaltprodukten wurde keine Depression des Mischschmp. mit den Vergleichspräparaten beobachtet.

Rückacetylierung des Glukosids.

0,5 g des Glukosids werden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 1 Std. auf 100° erwärmt und die Lösung in Eiswasser eingegossen; das hierbei

abgeschiedene Öl kristallisiert bald durch; nach dem Umkristallisieren sind Schmp. und Mischschmp. mit dem des oben beschriebenen Glukosidacetats identisch. Ausbeute 0,70 g, das sind 97% d. Th.

Vanillinsäurepiperidid-β-d-glukosidtetraacetat.

Syntheseweg 2: Wird in analoger Weise, wie beim entsprechenden Diäthylamid beschrieben, durch Umsatz von 4,55 g Vanillinsäurechlorid-β-d-glukosid-

Tabelle 1. Vergleich der Ultrarotspektren der Vanillinsäurediäthylamid-β-d-glukosid-tetraacetate und der Vanillinsäurediäthylamid-β-d-glukoside, dargestellt nach den beiden, S. 794 beschriebenen Synthesewegen.

Lage und Stärke der Absorptionsmaxima zwischen 2,8 und 15 μ. (Erl.: sst = sehr stark; st = stark; m = mittel; schw = schwach; sschw = sehr schwach.)

Vanillinsäurediäthylamid-β-d-glukosidtetraacetat				Vanillinsäurediäthylamid-β-d-glukosid			
Syntheseweg 1		Syntheseweg 2		Syntheseweg 1		Syntheseweg 2	
Wellenlänge in μ	I.	Wellenlänge in μ	I.	Wellenlänge in μ	I.	Wellenlänge in μ	I.
				2,85	m	2,88	m
				3,01	m	3,03	m
3,28	schw	3,28	schw				
3,36	m	3,36	m				
3,40	m	3,40	m				
3,48	schw	3,48	schw				
5,70	sst	5,70	sst	5,72	sschw	5,72	sschw
6,14	st	6,14	st	6,22	m	6,22	m
6,30	m	6,30	m	6,26	st	6,36	st
6,61	schw	6,61	schw	6,56	schw	6,56	schw
6,78	m	6,78	m	6,85	m	6,85	m
6,98	st	6,98	st				
7,29	st	7,28	st	7,24	m	7,25	m
7,57	m	7,57	m	7,57	m	7,57	m
7,73	m	7,73	m	7,78	m	7,78	m
7,96	st	7,95	st	7,91	m	7,91	m
				8,08	m	8,08	m
8,13	sst	8,14	sst	8,19	m	9,19	m
				8,35	schw	8,35	schw
8,54	m	8,54	m	8,54	m	8,54	m
				8,61	sschw	8,62	sschw
				8,81	schw	8,81	schw
8,93	m	8,94	m				
9,11	st	9,10	st	9,08	st	9,08	st
9,36	st	9,35	st	9,25	st	9,25	st
9,63	sst	9,62	sst	9,55	st	9,55	st
				9,77	m	9,78	m
				9,85	m	9,85	m
				10,10	m	10,10	m

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

Vanillinsäurediäthylamid-β-d-glukosidtetraacetat				Vanillinsäurediäthylamid-β-d-glukosid			
Syntheseweg 1		Syntheseweg 2		Syntheseweg 1		Syntheseweg 2	
Wellenlänge in μ	I.	Wellenlänge in μ	I.	Wellenlänge in μ	I.	Wellenlänge in μ	I.
10,21	schw	10,21	schw				
10,40	sschw	10,40	sschw	10,47	sschw	10,47	sschw
10,56	sschw	10,57	sschw				
				10,86	schw	10,86	schw
11,02	m	11,02	m				
				11,22	schw	11,26	sschw
11,49	schw	11,59	schw	11,47	m	11,47	m
				11,84	schw	11,83	sschw
12,07	schw	12,08	schw	12,12	schw	12,12	schw
				12,27	schw	12,27	schw
12,47	schw	12,45	schw	12,48	m	12,48	m
				12,69	sschw	12,69	sschw
13,22	schw	13,23	schw	13,21	m	13,21	m
13,56	sschw	13,56	sschw				
				13,85	m	13,86	schw
14,32	sschw	14,32	sschw	14,28-	sschw	14,31	sschw

tetraacetat mit 1,5 g Piperidin (85,1) in absol. Benzol dargestellt. Ausbeute 3,7 g, das sind 75% d. Th. Große, büschelige Nadeln aus Alkohol-Wasser vom Schmp. 118 bis 120°.

$C_{27}H_{35}O_{12}N \cdot {}^3/_4\, H_2O$. Ber. C 56,10, H 6,36. Gef. C 56,10, 55,89, H 6,29, 6,25.

24stünd. Trocknen über P_2O_5 bei einem Druck von 1 mm und einer Temp. von 100° ergab folgende Analysenwerte:

$C_{27}H_{35}O_{12}N$. Ber. C 57,51, H 6,24. Gef. C 57,18, 57,14, H 6,01, 6,04.

Vanillinsäurepiperidid-β-d-glukosid.

2 g Vanillinsäurepiperidid-β-d-glukosidtetraacetat werden in 50 ml absol. Methanol gelöst und in analoger Weise, wie beim entsprechenden Diäthylamid beschrieben, der Verseifung unterworfen. Das Verseifungsprodukt wird jedoch in wenig absol. Äthylalkohol gelöst und mit absol. Äther bis zur Trübung versetzt; die nach kurzer Zeit eintretende Kristallisation des Glukosids wird durch weiteren Ätherzusatz vervollständigt und schließlich mehrmals aus wenig absol. Äthylalkohol umkristallisiert; längliche Prismen, Schmp. 108,5 bis 109,5°; Ausbeute 1,35 g, das sind 95,7% d. Th. $[\alpha]_D^{20°} = -53{,}2°$ (Wasser). Das lufttrockene Glukosid ergab folgende Analysenwerte:

$C_{19}H_{27}O_8N \cdot {}^5/_4\, H_2O$. Ber. C 54,34, H 7,08. Gef. C 54,20, 54,33, H 7,14, 7,18.

Nach 5stünd. Trocknen bei 100° und 1 mm wurden folgende Werte erhalten:

$C_{19}H_{27}O_8N$. Ber. C 57,42, H 6,87. Gef. C 57,43, 57,32, H 6,90, 6,86.

Die Wasserabgabe war auch hier mit dem Verlust der kristallinen Struktur verbunden.

Die Ultrarotspektren wurden mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrometer (Modell 12 C) mit NaCl-Prisma (Bereich 2,8 bis 15 μ) aufgenommen, und zwar die auf den zwei Wegen gewonnenen Glukosidacetate des Vanillinsäurediäthylamids als Filme, die freien Glukoside in Paraffinöl als Paste.

Aus den Spektren der beiden gleichen Substanzen bzw. den Unterschieden in den beiden Substanzgruppen folgt:

1. Die charakteristischen OH-Banden (Alkohol bzw. H_2O) bei 2,8 μ und 3,0 μ fehlen in der ersten Gruppe (Glukosidacetate), während sie in der zweiten (freie Glukoside) im Einklang mit der Konstitution auftreten.

2. Im Bereiche 3,2 bis 3,5 μ liegen die aromatischen und aliphatischen C—H-Dehnfrequenzen. In der zweiten Gruppe wurden sie deshalb nicht in der Tabelle angeführt, weil Paraffinöl in diesem Gebiet starke Eigenfrequenzen aufweist.

3. Die in beiden Gruppen auftretenden Banden um 5,7 μ und 8,1 μ (charakteristisch für die C=O-Frequenz in Estern) zeigen erwartungsgemäß einen auffallenden Intensitätsunterschied; sie deuten ohne Zweifel auf eine verschiedene Zahl der in den Molekülen vorhandenen C=O-Gruppen hin.

4. Die Banden um 6,1 μ, 6,3 μ und 6,8 μ sind einerseits charakteristisch für die C=C-Doppelbindung (aromatisch), anderseits für die C=C-Bindung, konjugiert mit C=C bzw. C=O.

5. Die um 6,9 μ und 7,3 μ auftretenden starken Banden sind den CH_2- und CH_3-Knickschwingungen zuzuordnen, wobei die Bande um 7,25 μ allgemein als charakteristisch für die CH_3-Gruppe (symm. Knickschwingung) gilt. Auch hier läßt sich aus den Intensitätsunterschieden auf eine verschiedene Zahl von CH_3-Gruppen schließen.

6. Die starke Bande um 9 μ ist ohne Zweifel einer C—O—C-Dehnfrequenz zuzuordnen.

7. Der Bereich von 9,7 bis 14,5 μ läßt sich auf Grund der Vielfalt der verschiedenartigsten, in den Molekülen vorhandenen Gruppen aus dem UR-Spektrum nicht eindeutig charakterisieren, zeigt aber innerhalb der einzelnen Substanzgruppen vollkommene Übereinstimmung.

8. Aussagen über die sterische Konfiguration am C_1 der Zuckers im Glukosid: Aus einer Zusammenstellung von UR-Spektren der Kohlehydrate von *L. P. Kuhn*[18] wird auch auf die Unterschiede von α- und β-Formen hingewiesen. Während in den speziellen Fällen des α-d-Glukosepentaacetats und des Methyl-α-d-glukosidtetraacetats bei 8,8 μ eine starke Bande im Ultrarotspektrum auftritt, fehlt diese bei den entsprechenden β-Verbindungen oder ist nur schwach ausgebildet.

Es wäre also in unseren Fällen aus dem Fehlen einer starken Bande um 8,8 μ auf eine β-Form zu schließen.

Dieses Ergebnis steht durchaus im Einklang mit unseren Erwartungen auf Grund der Synthesen dieser Verbindungen. Bekanntlich gilt die Erfahrung[19], daß beim Umsatz von α-Acetobromglukose und Alkaliphenolat in der Regel β-Glukoside entstehen.

---

[18] *L. P. Kuhn*, Anal. chem. **22**, 276 (1950).

[19] *G. Zemplen* in *L. Zechmeister*, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Bd. I, S. 2. Wien: Springer-Verlag. 1938.

Außerdem geht der Syntheseweg 2 von einem β-Glukosid aus, so daß über die sterische Konfiguration des Endproduktes kein Zweifel bestehen kann.

Die Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chem. Universitätsinstitutes von Herrn Dr. *H. Wagner* durchgeführt.

Zusammenfassung.

Die Synthese zweier Glukoside, des Vanillinsäurediäthylamid-β-d-glukosids und des Vanillinsäurepiperidid-β-d-glukosids wird beschrieben, wobei das erste auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt wurde.

Infolge des Kristallwassergehaltes der Glukosidacetate und freien Glukoside und deren großer Empfindlichkeit beim Trocknen wurde die Konstitution durch Vergleich des Ultrarotabsorptionsspektrums der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Substanzen sowie durch chemischen Abbau sichergestellt.

Das Vanillinsäurediäthylamid-β-d-glukosid zeigte auch in der 300-fachen Menge der wirksamen Dosis des Aglukons keine analeptische Wirkung.

Herrn Dr. *H. Tschamler* sind wir für die Aufnahme und Diskussion der Ultrarotabsorptionsspektren zu besonderem Dank verpflichtet.

Der *Österreichischen Stickstoffwerke A. G., Linz,* danken wir für die wirksame Unterstützung, die sie dieser Arbeit angedeihen ließ.

Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen und verwandten Verbindungen. VI[1].

Von

R. Riemschneider[2].

Aus dem Chemischen Institut der Freien Universität Berlin-Dahlem.

Mit 2 Tafeln.

(Eingelangt am 16. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

I. Die Herstellung der Addukte $C_{10}H_6Cl_6$ (III) und $C_{15}H_6Cl_{12}$ (IV).

Hexachlorcyclopentadien (I) und Cyclopentadien (II) reagieren mit außerordentlicher Leichtigkeit unter Bildung eines Adduktes der Summenformel $C_{10}H_6Cl_6$ (III = 4,5,6,7,10,10-Hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden[3]) miteinander: Schon beim Stehen einer Mischung von I und II im molaren Verhältnis 1 : 1 bei Zimmertemperatur setzt die Reaktion unter Selbsterwärmung ein. Unter den in Vers. 1a gewählten Bedingungen stieg die Temperatur einer bei 20°[4] hergestellten Mischung aus 15 g I und 3,8 g II in 14 Min. auf 145° (Tabelle 1). Aus dem

(Gl. A) $$C_5Cl_6 + C_5H_6 \rightarrow C_{10}H_6Cl_6 \quad \text{(III)}$$

Reaktionsprodukt konnte III (Gl. A) durch Umkristallisieren aus Äthylalkohol in einer Ausbeute von 60% erhalten werden; 5 bis 15% I wurden zurückgewonnen. Um I quantitativ umzusetzen, erschien die Anwendung eines II-Überschusses günstig. Aus I und II im molaren Verhältnis 1 : 1,5 erhielten wir unter entsprechenden Versuchsbedingungen III in einer Ausbeute von 90 bis 95% (Vers. 1b). In Gegenwart eines Lösungsmittels verläuft die Umsetzung von I und II weniger heftig. Eine bei 22° hergestellte Mischung von 10 g I, 2,5 g II und 5 ccm Toluol erwärmte sich

---

[1] Mitt. V: Z. Naturforschg. **6** b, 463 (1951).

[2] *Anschrift des Verfassers*: Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[3] Mitt. III: Z. Naturforschg. **6** b, 395 (1951); Angew. Chem. **63**, 331 (1951).

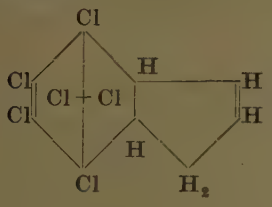
[4] Sämtliche Temperaturangaben in Celsius-Graden.

in der im Vers. 1 beschriebenen Apparatur erst innerhalb 25 Min. auf die Maximaltemperatur [die in diesem Falle nur 36° betrug (Tabelle 1)]; das Reaktionsprodukt erstarrte hier nach dem Abkühlen nicht. III schied sich aus der Xylollösung erst im Laufe von 3 bis 5 Tagen ab, und zwar in großen Kristallen (Vers. 1c).

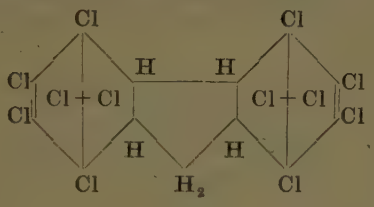
I ist ein außerordentlich reaktionsfähiges Diën[3]. Die bekannte Reaktionsfähigkeit von II scheint durch die Häufung der freien Elektronenpaare und die Stellung der Halogenatome in I noch gesteigert zu werden: Sogar II fungiert gegenüber I als Philodien[3]. I ist reaktionsfähig genug, um mit der nicht im Bicyclohepten-(1,2,2)-System liegenden Doppelbindung von III im Sinne von Gleichung B unter Bildung des

(Gl. B) $$C_{10}H_6Cl_6 + C_5Cl_6 \rightarrow C_{15}H_6Cl_{12} \quad (IV)$$

Adduktes $C_{15}H_6Cl_{12}$ (IV = 1,2,3,4,5,6,7,8,14,14,15,15-Dodekachlor-1,4,5,8-bis-methylen-1,4,5,8,10,11,12,13-oktahydro-fluoren) zu reagieren[3].



III



IV

Zur Herstellung von IV entwickelten wir die folgenden Verfahren:

1. Umsetzung von I und II im molaren Verhältnis 2 : 1 im Einschlußrohr bei Temperaturen $> 135°$ (Vers. 2b).

2. Umsetzung von I und III im molaren Verhältnis 1 : 1 im Einschlußrohr bei Temperaturen $> 135°$ (Vers. 4a).

Zu 1. IV entsteht unter den in Vers. 2 gewählten Bedingungen nur beim Arbeiten mit I und II im molaren Verhältnis 2 : 1 und 1 : 1, *nicht* aber 1 : 2. I reagiert, wie im Vers. 1 gezeigt wurde, so rasch und quantitativ mit II unter III-Bildung, daß bei Anwendung von I und II im Molverhältnis 1 : 1 oder 1 : 2 nur wenig oder überhaupt kein überschüssiges I zur IV-Synthese mehr zur Verfügung steht (Tabelle 2, lfd. Nr. 4 bis 10 oder lfd. Nr. 1 bis 3 und Vers. 2a). Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt die Ausbeute an IV zu (Tabelle 2, lfd. Nr. 4 bis 6, 7 bis 10). Verkürzung der Reaktionszeit von 14 auf 8 Stdn. setzt die Ausbeute nur wenig herab. In sämtlichen bei 135 bis 185° hergestellten I-II-Reaktionsprodukten haben wir die Ausbeute an primär entstandenem Addukt III (Gl. A), das *nicht* mit überschüssigem I unter Bildung von IV reagiert hat (Gl. B), bestimmt (Tabelle 2, letzte Spalte). Dabei zeigte sich, daß III beim Erhitzen von I und II im molaren Verhältnis 1 : 1

in jedem Falle Hauptprodukt bleibt und in Gegenwart eines Lösungsmittels in größerer Ausbeute vorhanden ist, als wenn ohne Lösungsmittel gearbeitet wird. Ausgehend von dieser Beobachtung haben wir im Rahmen unserer Untersuchungen über das Schmelzverhalten von III Zersetzungsversuche mit III im offenen, geschlossenen Gefäß und im Vakuum durchgeführt, über die in Mitt. X berichtet worden ist.

Zu 2. Bei der Untersuchung der Herstellung von IV aus III und I im molaren Verhältnis 1 : 1 erwies sich das Arbeiten im offenen Gefäß als ungünstiger als die Einschlußrohrsynthese (Vers. 4a und Tabelle 3, lfd. Nr. 16 bis 20).

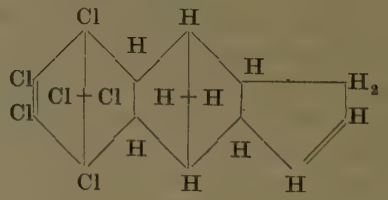
In mäßiger Ausbeute wird IV im offenen Gefäß bei Anwendung geeigneter Molverhältnisse sowohl nach Verfahren 1 als auch 2 erhalten, z. B. aus I und II im Verhältnis 2 : 1 (über III) bei 140° (Vers. 3b) oder aus III und I im Verhältnis 2 : 1 bei 150° (Vers. 4b; Tabelle 3, lfd. Nr. 15). Weitere Untersuchungen in dieser Richtung (Arbeiten mit I und II bzw. III und I im molaren Verhältnis 4 : 1 bzw. 3 : 1) sind im Gange.

II. Das Addukt $C_{15}H_{12}Cl_6$ (VI).

Da bei gleicher Reaktionstemperatur die Umsetzung von I und II rascher erfolgt als die Polymerisation von II zu Dicyclopentadien (V) und da III beim Erhitzen nicht in die Komponenten I und II zerfällt (Vers. 18), ist es nicht überraschend, daß selbst aus I-II-Reaktionsprodukten, die zwischen 135 und 185° hergestellt worden sind, kein Addukt der Summenformel $C_{15}H_{12}Cl_6$ (VI) isoliert werden kann (Gl. C); natürlich auch nicht aus Ansätzen, die durch Zusammengeben von I und II bei Zimmertemperatur unter Selbsterwärmung hergestellt worden sind.

(Gl. C) $$C_5Cl_6 + C_{10}H_{12} \rightarrow C_{15}H_{12}Cl_6 \quad (VI)$$

Um VI (= 5,6,7,8,11,11-Hexachlor-1,4,5,8-bis-methylen-1,2,3,4,5,8,9,10-oktahydro-[cyclopentadieno-(1′,3′)-1′,2′:2,3-naphthalin])



VI

für Vergleichszwecke zur Verfügung zu haben, stellten wir es aus I und V her (Gl. C; Vers. 5). Es ist bemerkenswert, daß I auch gegenüber V reaktionsfähiger ist als II gegenüber V: Während zur Synthese des Tricyclopentadiens II und V > 10 Stdn. auf 140° erhitzt werden müssen,

entsteht VI schon bei 4stündiger Umsetzung von I und V bei dieser Temperatur. In dem untersuchten I-V-Reaktionsprodukt war — in Übereinstimmung mit obigen Feststellungen — die Bildung von III nicht nachweisbar, was wiederum die außerordentliche Reaktionsfähigkeit von I bestätigt: I hat praktisch quantitativ mit V reagiert, bevor II durch Depolymerisation von V gebildet wird. Die Trennung von III und VI wäre verhältnismäßig einfach, da VI bei 15° leichter in Äthanol löslich ist als III. Aus diesem Grunde haben wir in den alkohol. Mutterlaugen sämtlicher I-II-Reaktionsprodukte besonders intensiv nach VI gesucht. Gegen die Möglichkeit, daß das aus I und II synthetisierte III VI-haltig oder das aus I und V synthetisierte VI III-haltig ist, sprechen die Ergebnisse der Schmelzpunktsbestimmung von III, VI sowie III + VI: III beginnt ab 155° zu schmelzen[6], VI schmilzt bei 152 bis 153°, Mischungen von III und VI zeigen starke Schmelzpunktsdepression (bis zu 45°). — In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die Ergebnisse der Schmelzpunktsbestimmung auch für die Konfigurationsermittlung der Addukte von Bedeutung sind[5]: III schmilzt in einem *Intervall*[6], IV besitzt dagegen einen scharfen Schmelz*punkt* (Z). Über die Versuche zur Zerlegung von III mittels fraktionierter Sublimation sowie auch Teilungschromatographie wird später berichtet werden; ebenso über die Zinkstaubbehandlung reiner III-Dihalogenide. III spaltet beim Erhitzen mit Zink in Alkohol kein Chlor ab (Vers. 5 unten).

III. Die Bildung der Addukte $C_{15}H_6Cl_{12}$ (IV) und $C_{15}H_6Cl_6Br_6$ (X).

Für die Anwendung von I als Diënkomponente ist es vorteilhaft, daß I gegenüber thermischen Einflüssen verhältnismäßig stabil ist und nicht mit sich selbst unter Bildung eines Adduktes reagiert (Vers. 9). Auf Grund unserer bisherigen Untersuchungen scheint I überhaupt nicht als philodiene Komponente fungieren zu können. I ist stabiler als Hexabromcyclopentadien (VII) und Pentachlorcyclopentadien[1] (VIII), deren Verhalten gegenüber ungesättigten Verbindungen wir ebenfalls studiert haben[7]. VII und II reagieren miteinander unter Bildung des Adduktes $C_{10}H_6Br_6$ [IX = 4,5,6,7,10,10-Hexabrom-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (Gl. D)] (Vers. 6). In Analogie zur Bildung von IV

(Gl. D) $$C_5Br_6 + C_5H_6 \rightarrow C_{10}H_6Br_6 \quad (IX)$$

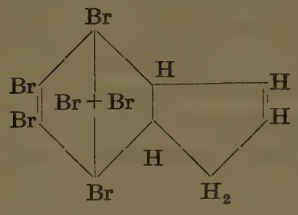
[5] Mitt. IV, X (Manuskript).

[6] Vgl. auch Vers. 3a, Absatz 2.

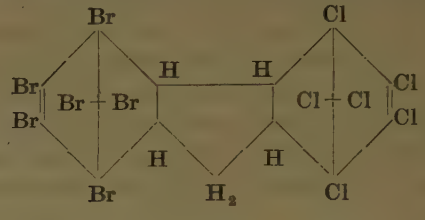
[7] Über die Reaktionen von VIII[1] wird Verf. in anderem Zusammenhange berichten. Ein Produkt aus VIII und II haben wir bereits 1947 zum ersten Male hergestellt (Vers. 10). Vgl. Chim. et Ind. 64, 695 (1950) und Mitt. Physiol.-chem. Inst. R 11, Okt. 1947. — Das Verhalten von Hexafluorcyclopentadien gegenüber ungesättigten Verbindungen sollte bald untersucht werden.

(Gl. E) $C_{10}H_6Br_6 + C_5Cl_6 \rightarrow C_{15}H_6Cl_6Br_6$ (X)

aus III und I (Gl. B) erhielten wir aus IX und I das Addukt $C_{15}H_6Cl_6Br_6$



IX

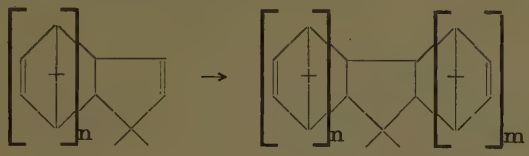


X

[X = 1,2,3,4,14,14-Hexachlor-5,6,7,8,15,15-hexabrom-1,4,5,8-bis-methylen-1,4,5,8,10,11,12,13-oktahydro-fluoren (Gl. E)] (Vers. 7).

Für das durch Gleichungen B und E wiedergegebene Verhalten von Dicyclopentadien-Derivaten gegenüber einer Diënkomponente gibt es bisher im Schrifttum keine Parallele. Im Falle der Umsetzung von I und III bzw. I und IX sind jedoch alle Voraussetzungen für die Bildung von IV und X gegeben: Während von den beiden Doppelbindungen von V die im Bicyclohepten-(1,2,2)-System liegende die reaktionsfähigere ist, liegen die Verhältnisse bei den hexahalosubstituierten Addukten III und IX (schon infolge der Halogensubstitution der Brücke) gerade umgekehrt. Selbst gegenüber dem reaktionsfähigen I vermögen hexahalosubstituierte Bicyclohepten-(1,2,2)-Systeme (aus I bzw. VII und Philodienen) nicht mehr als philodiene Komponenten zu fungieren[3]. Daß dagegen bei höheren Temperaturen die im Cyclopenten-Ring liegende Doppelbindung von III und IX mit I reagiert, hängt mit der außerordentlichen Reaktionsfähigkeit von I, mit seiner immerhin beträchtlichen Stabilität gegenüber thermischen und chemischen Einflüssen sowie mit der Tatsache zusammen, daß I — jedenfalls ohne Zusatz von Katalysatoren — nicht mit sich selbst unter Bildung von Polymeren reagiert[3] (und auf diese Weise dem Reaktionsgemisch nicht entzogen wird). Die Nichtpolymerisierbarkeit von I sowie die Inaktivität des hexahalosubstituierten Bicyclohepten-(1,2,2)-Systems gegenüber I sind für die Bildung von IV insofern günstig, als aus III und I nur eines oder mehrere der sechs theoretisch möglichen IV-Isomeren, nicht aber IV-Polymere der Formeln $C_{20}H_6Cl_{18}$, $C_{25}H_6Cl_{24}$ usw. entstehen können. Entsprechendes gilt für die Bildung von X. Im Gegensatz dazu wären im Falle einer Addition von II an die Doppelbindung des Cyclopenten-Ringes von III, V, Tricyclopentadien (XI) unter anderem allenfalls Polymere vom Typ XII zu erwarten, da unter den Bedingungen, unter denen jene erste Anlagerung von II erzwungen werden könnte, sofort Weiterpolymerisation am entstandenen zweiten (nicht halogensubstituierten) Bicyclohepten-(1,2,2)-System erfolgen würde. Diese Überlegungen sind für das Problem

der II-Polymerisation von Interesse. Da jetzt in mehreren Fällen aus V-Derivaten Addukte vom Typ XII (n und m = 1) erhalten worden



XII

sind, kann die Entstehung von XII-Verbindungen (allerdings mit n, m > 1) bei der II-Polymerisation in Betracht gezogen werden. Wir studieren diese Frage zur Zeit, indem wir das Verhalten von III, V, IX, XI, Dihydro-V und verwandten gegenüber I, II, VII, VIII und anderen Diënen genauer untersuchen. Aus Dihydro-V und I erhielt Verfasser gemeinsam mit *A. Kluge* ein weiteres Addukt vom XII-Typ: $C_{15}H_{14}Cl_6$ vom Schmp. 101° (= 1,2,3,4,14,14-Hexachlor-1,4,5,8-bis-methylen-1,4,5,6,7,8,10,11,12,13-dekahydro-fluoren). Eingehend geprüft haben wir das Verhalten von I gegenüber ungesättigten Verbindungen, die nicht zu den eigentlichen Philodienen gehören (Cyclopenten, Cyclohexen, Camphen, Acetylen, Cyclohexadien-(1,4), 3,4,5,6-Tetrachlor-cyclohexen-(1), Diisobuten, Ölsäure und andere *-en-* oder *-in-*Körper), worüber an anderer Stelle berichtet wird.

IV. Die theoretisch möglichen Konfigurationen der Addukte $C_{10}H_6Cl_6$ (III), $C_{10}H_6Br_6$ (IX), $C_{15}H_6Cl_{12}$ (IV) und $C_{15}H_6Cl_6Br_6$ (X).

Die Ableitung der theoretisch möglichen IV-Konfigurationen IV_1 bis IV_{10} aus den III-Konfigurationen endo-IIIa, endo-IIIb, exo-IIIa und exo-IIIb enthält Tafel 1: Numerieren wir die aus endo-IIIa und seinem Spiegelbild endo IIIb sowie aus exo-IIIa und Spiegelbild exo-IIIb (Tafel 1, linke Spalte) abgeleiteten IV-Formen von 1 bis 16, so ist die Summe der Bilder von IV und der zugehörigen (identischen und nichtidentischen) Spiegelbilder immer 17 (1 + 16, 2 + 15 usw.). Nach Ausschalten der identischen Formen (1 = 6, 3 = 14, 4 = 10, 7 = 13, 8 = 9 und 11 = 16) stehen den vier III-Konfigurationen endo-IIIa, endo-IIIb, exo-IIIa und exo-IIIb *zehn* verschiedene IV-Konfigurationen IV_1 bis IV_{10} gegenüber, von denen IV_1 und IV_8, IV_2 und IV_{10}, IV_4 und IV_6 sowie IV_5 und IV_9 zueinander im Verhältnis von Bild und Spiegelbild stehen und sich nicht zur Deckung bringen lassen. — *Ohne* Spiegelbilder verbleiben *zwei III-Isomere* und *sechs IV-Isomere*, zusammengestellt in Tafel 2: endo-III, exo-III, IVa bis IVf. Mit der Existenz von IVc, IVd oder IVe ist auf Grund von Modellbetrachtungen kaum zu rechnen. Wichtig für die Konfigurationsbestimmung von IV

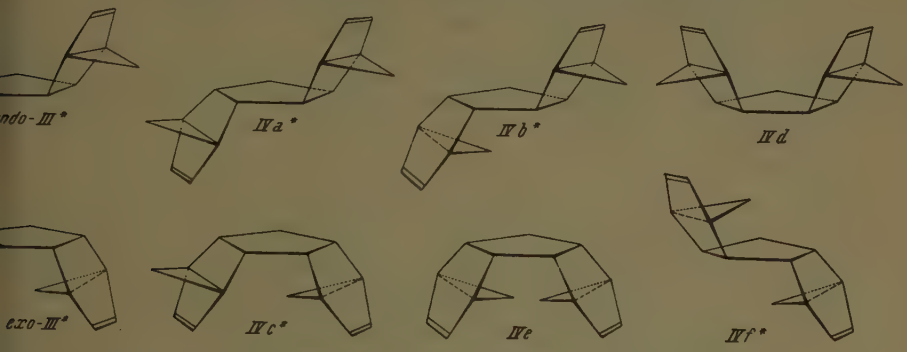
Tafel 1. Entwicklung der theoretisch möglichen IV-Konfigurationen IV_1 bis IV_{10} aus den III-Konfigurationen endo-III a, endo-III b, exo-III a und exo-III b[a].

[a] Die Bicycloheptan-(1, 2, 2)-Systeme wurden nicht gewinkelt gezeichnet, um die identischen und nicht identischen Konfigurationen besser erkennen zu lassen.

dürfte die Tatsache sein, daß sowohl endo-III als auch exo-III und I unter Bildung *eines* IV-Isomeren reagieren können (nicht müssen), vgl. Tafel 1: 1 = 6 = 11 = 16 (Racemat).

Für das Addukt X erhöht sich die Zahl der theoretisch möglichen Isomeren auf *acht*, da in X zwei verschiedene hexahalosubstituierte Bicyclohepten-(1,2,2)-Systeme vorhanden sind. Nach der Theorie sind also 16 X-Konfigurationen denkbar, von denen X_1 und X_{16}, X_2 und X_{15}, X_3 und X_{14}, X_4 und X_{13}, X_5 und X_{12}, X_6 und X_{11}, X_7 und X_{10} sowie X_8 und X_9 jeweils Antipoden sind (Tafel 1, Form 1 bis 16 = X_1 bis X_{16}).

Für das Addukt IX gelten die für III gemachten Angaben.



Tafel 2. Die IV-Isomeren IV a bis IV f aus endo-III bzw. exo-III[b].

[b] Spiegelbilder dazu in Tafel 1. IV b kann sowohl aus endo-III als auch aus exo-III entstehen (ebenso das wohl nicht existente Isomere IV c).

Experimenteller Teil.

Die in vorliegender Arbeit beschriebenen Versuche wurden in den Jahren 1943 bis 1951 durchgeführt. Einige der bearbeiteten Addukte sind der Gegenstand von Patentanmeldungen[8]. Genaue Arbeitsvorschriften, nach denen die Addukte III, IV, VI und X rein und in guter Ausbeute hergestellt werden können, gibt es weder in Patentschriften noch in der einschlägigen Fachliteratur.

Vers. 1. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Cyclopentadien (II) ohne äußere Erwärmung.

Für kleinere Ansätze verwendeten wir als Reaktionsgefäß einen 50-ccm-Spitzkolben mit Destillationsaufsatz. Das Thermometer tauchte ins Hexachlorcyclopentadien (I) ein. Das Ende des Kühlers wurde mit einem Schliffkolben versehen, der das Cyclopentadien (II) enthielt. Durch Neigen der geschlossenen Apparatur konnten I und II zusammengebracht werden (Reaktionsbeginn).

[8] Vgl. Chim. et Ind. **64**, 695 (1950).

[9] Für sämtliche Versuche wurde ein bei 11 mm zwischen 100 und 104° siedendes I[1] verwendet, das beim Destillieren keinen Rückstand hinterließ. Siehe Vers. 11a und Vers. 11b in Mitt. VII, *R. Riemschneider*, La Chimica e l'Industria **34**, 266 (1952).

a) Umsetzung von I und II im molaren Verhältnis 1 : 1 ohne Lösungsmittel. 15 g I[9] (0,055 Mol) und 3,8 g II[10] (0,058 Mol) wurden in der oben beschriebenen Weise bei 20° zusammengegeben. Schon nach 2 Min. begann das ins Reaktionsgemisch eintauchende Thermometer Selbsterwärmung anzuzeigen. In 14 Min. stieg die Temp. bis auf 145° (Tabelle 1), die Lösung trübte sich und erstarrte zu einer Gallerte. 1 Std. nach Mischen der Komponenten wurde das feste Reaktionsprodukt durch 3maliges Umkristallisieren aus 90%igem Äthylalkohol aufgearbeitet, wobei wir 11,2 g Addukt $C_{10}H_6Cl_6$ (III) vom Schmp.-Beginn 155° erhielten (Ausbeute 60% d. Th.). Durch fraktionierte Destillation der alkohol. Mutterlaugen konnten 1,1 g I zurückgewonnen werden. Ein in Äthylalkohol unlösliches Addukt wurde bei diesem Versuch nicht erhalten.

Über das Verhalten von III beim Schmelzen wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden. Der Beginn des „Feuchtwerdens" von III (153 bis 155°) bei der Schmp.-Bestimmung läßt sich als Kriterium der Reinheit von III verwenden. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wurde durch Elementaranalyse und andere Untersuchungen bestätigt. Vgl. auch Vers. 3a, Absatz 2.

$III = C_{10}H_6Cl_6$ (339). Ber. C 35,4, H 1,8, Cl 62,8.
Gef. C 35,3, H 2,1, Cl 62,3.

b) Umsetzung von I und II im molaren Verhältnis 1 : 1,5 ohne Lösungsmittel. 10 g I[9] (0,037 Mol) und 3,5 g II[10] (0,053 Mol) wurden umgesetzt, wie im Vers. 1a beschrieben. Die Temp. stieg in 18 Min. von 18° auf 117° (Tabelle 1). Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt von überschüssigem II durch Erwärmen im Wasserstrahlvak. befreit [und im Ölbad auf 160° (Badtemp.) erhitzt, um zu prüfen, ob noch unumgesetztes I vorhanden war: es konnte kein I mehr abdestilliert werden]. Das Reaktionsprodukt war schon nach 2maligem Umkristallisieren aus 90%igem Äthylalkohol schneeweiß: 11,7 g III vom Schmp.-Beginn 155° (Ausbeute 94% d. Th.).

c) Umsetzung von I und II im molaren Verhältnis 1 : 1 mit Lösungsmittel. 10 g I[9] (0,037 Mol), 2,5 g II[10] (0,038 Mol) und 5 ccm Toluol wurden, wie unter Vers. 1a beschrieben, zusammengegeben. Die Temperaturkurve verläuft hier wesentlich flacher. Die Maximaltemp. von 36° wurde erst nach 25 Min. erreicht (Tabelle 1). Im Verlauf von 5 Tagen schieden sich aus der Toluollösung 3,2 g derber, hellglänzender Kristalle ab, die abgesaugt wurden: III vom Schmp.-Beginn 155°. Der nach Abdestillieren des Toluols im Wasserstrahlvak. verbleibende Rückstand wurde aus 90%igem Äthylalkohol umkristallisiert. Gesamtausbeute an III: 11,5 g (= 93% d. Th.).

Nach unseren bisherigen Erfahrungen läßt sich III bequem und schnell nach der unter Vers. 1b gegebenen Vorschrift herstellen, bei größeren Ansätzen unter entsprechender Kühlung. Große III-Kristalle erhält man leicht nach Vers. 1c.

Die Tatsache, daß I mit II unter bedeutender Wärmeentwicklung reagiert, benutzen wir in unserem Laboratorium zur quantitativen Bestimmung von I: Thermometrische Titration (*R. Riemschneider*, unveröffentlicht).

---

[10] Das verwendete II siedete bei 40 bis 41°. Es wurde frisch durch Depolymerisation von kristallisiertem V (Schmp. 32°) hergestellt und fraktioniert.

Vers. 2. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Cyclopentadien (II) im Einschlußrohr unter äußerer Erwärmung.

In 90 Ansätzen wurden die Bedingungen der Umsetzung von I und II im Einschlußrohr variiert, wobei sinngemäß nach Vorschrift 2a bis c verfahren wurde. Die Rohre (Volumen 60 bis 250 ccm) wurden sofort nach dem Zusammengeben der Komponenten *unter Eiskühlung* zugeschmolzen. Die Anheizzeit betrug jeweils 1 Std. (Ölbad). Je 3 bis 6 Versuche sind in Tabelle 2 zu einer lfd. Nummer zusammengefaßt, die angegebenen Ausbeutezahlen also Mittelwerte. Das Addukt $C_{10}H_6Cl_6$ (III) wurde im allgemeinen durch mehrmaliges Auskochen des braunschwarzen Reaktionsproduktes mit 90%igem Äthylalkohol isoliert. Bei den Versuchen der lfd. Nr. 1 bis 3 der Tabelle 2 ging dabei alles in Lösung, da kein $C_{15}H_6Cl_{12}$ (IV) entstanden war. Bei allen anderen Ansätzen wurde das in Äthylalkohol fast unlösliche Addukt IV in siedendem Xylol (oder Toluol) aufgenommen und daraus umkristallisiert. Die in Tabelle 2, lfd. Nr. 1 bis 12 angegebenen Versuchszeiten können bis zur Hälfte und mehr reduziert werden. Um jedoch die 14-Stdn.-Versuche aus den Jahren 1945 bis 1947 zu den neueren in Beziehung setzen zu können, behielten wir die längeren Versuchszeiten bei.

Tabelle 1. Temperaturverlauf der Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Cyclopentadien (II) in der beschriebenen Apparatur (Vers. 1a bis c).

Reaktionszeit Minuten	Reaktionstemperaturen		
	Versuch 1a °C	Versuch 1b °C	Versuch 1c °C
0	20	18	22
5	31	26	24
10	60	37	28
12	131	—	—
13	—	50	—
14	145	—	—
15	74	—	33
16	—	87	—
17	—	112	—
18	—	117	—
20	67	100	35
25	—	—	36
40	25	25	31

a) Umsetzung von I und II im molaren Verhältnis 1 : 2. 20 g I[9] (0,073 Mol) und 10 g II[10] (0,15 Mol) wurden 14 Stdn. im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Dann blieb das Reaktionsgemisch noch 24 Stdn. im verschlossenen Rohr stehen. Das braunschwarze, zähe Reaktionsprodukt wurde durch mehrmaliges Behandeln mit siedendem Äthylalkohol in Lösung gebracht und heiß filtriert. Bei sofortigem Kühlen der Filtrate mit Eis-Kochsalz-Mischung fiel III in gelbbraunen Kristallen aus. Durch Wiederholung der Operation konnten mehrere III-Fraktionen erhalten werden. Im Gegensatz zu den nicht erhitzten Ansätzen (Vers. 1) erhielten wir III erst nach 6- bis 8maligem Umkristallisieren aus 90%igem Äthylalkohol rein weiß. Das Präparat zeigte beim Erhitzen im Schmelzpunktsapparat das für III charakteristische Schmelzverhalten: Schmp.-Beginn bei 153 bis 155°. Vgl. auch Vers. 3, Absatz 2. IV war bei diesem Versuch nicht entstanden.

b) Umsetzung von I und II im molaren Verhältnis 2 : 1 (Tabelle 2, lfd. Nr. 11). 20 g I[9] (0,073 Mol), 2,5 g II[10] (0,038 Mol) und 5 ccm Xylol wurden 14 Stdn. im Einschlußrohr auf 185° erhitzt. Dann blieb das Reaktionsgemisch noch 24 Stdn. verschlossen stehen. Nach dem Öffnen wurde der Rohrinhalt (Druse aus hellen derben Kristallen in schwarzer Xylollösung) mit 70 ccm frisch dest. Xylol herausgespült, der Bodensatz abgesaugt und mit

wenig kaltem Xylol ausgewaschen. Der Rückstand (11,5 g) wurde 25 Min. mit 90%igem Äthylalkohol am Rückfluß erhitzt, heiß filtriert und auf eine Tonplatte gebracht. Es wurden 10,4 g eines kristallinen weißen Rückstandes (IV) vom Schmp. 297 bis 305° erhalten. Nach 2maligem Umkristallisieren aus siedendem Xylol (Dampfnutsche) schmolz IV scharf bei 306° (Z.).

Die vereinigten Xylollösungen wurden durch Vakuumdestillation vom Xylol befreit, der Rückstand (10 g) mehrmals mit 90%igem Äthylalkohol am Rückfluß zur Entfernung von III ausgezogen. Aus den alkohol. Lösungen kristallisierten 7,7 g III aus, das, wie unter Vers. 2a beschrieben, umkristallisiert wurde. III beginnt bei 155° zu schmelzen. Das in Alkohol unlösliche Produkt (IV) wurde wieder in Xylol gelöst, heiß abgesaugt. Durch Abkühlen (Eis-Kochsalz-Mischung) wurden weitere 1,4 g IV erhalten, die mit dem oben gewonnenen vereinigt und aus Xylol umkristallisiert wurden. Schmp. 306° (Z.).

$$IV = C_{15}H_6Cl_{12}\ (612).\ \text{Ber. C 29,4, H 1,0, Cl 69,6.}$$
$$\text{Gef. C 29,7, H 1,2, Cl 68,9.}$$

c) Umsetzung von I und II im molaren Verhältnis 1 : 1. 20 g I[9] (0,073 Mol) und 5 g II[10] (0,075 Mol) wurden 14 Stdn. im Einschlußrohr mit oder ohne Lösungsmittelzusatz (5 ccm Xylol) auf 150° erhitzt. III wurde, wie unter a und b beschrieben, isoliert. Das beim Absaugen der heißen alkohol. Lösung zurückbleibende IV wurde aus Xylol umkristallisiert.

Tabelle 2. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Cyclopentadien (II) im Einschlußrohr (Vers. 2a bis c).

Lfd. Nr.	Molverhältnis[11] von I : II	Temperatur ° C[12]	Lösungsmittel	Versuchsdauer Stunden	Ausbeute an IV[13] g	Ausbeute an IV[13] %	Ausbeute an III[13] g	Ausbeute an III[13] %
1	1 : 2	150	Xylol[14]	14	—	—	19	77
2	1 : 2	175	Xylol[14]	14	—	—	21,5	86
3	1 : 2	175	ohne	14	—	—	24	96
4	1 : 1	150	ohne	14	3	13,5	13	52
5	1 : 1	175	ohne	14	4,5	20	13,5	54
6	1 : 1	185	ohne	14	6,3	28	11	44
7	1 : 1	135	Xylol[14]	14	0,8	3,5	22,5	91
8	1 : 1	150	Xylol[14]	14	2,3	10	18	72
9	1 : 1	175	Xylol[14]	14	2,4	11	20	80
10	1 : 1	185	Xylol[14]	14	2,6	12	17	68
11	2 : 1	185	ohne	14	11,8	53	7,7	31
12	1 : 1	135	Toluol[15]	20	0,8	3,6	20,5	83
13	1 : 1	135	Toluol[14]	8	0,7	3,2	20	80
14	1 : 1	135	Toluol[14]	5	0,6	2,7	19,5	78

[11] In jedem Falle gelangten 20 g I mit der entspr. Menge II (10, 5 bzw. 2,5 g) zur Umsetzung.

[12] $\pm$ 10°.

[13] IV entstanden gemäß Gl. B; III entstanden gemäß Gl. A.

[14] 5 ccm.

[15] 10 ccm.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen ist zur Herstellung von IV die unter Vers. 2b gegebene Vorschrift zu empfehlen (Tabelle 2, lfd. Nr. 11).

Vers. 3. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Cyclopentadien (II) im offenen Gefäß unter äußerer Erwärmung.

a) Im molaren Verhältnis 1 : 5[16]. In 17 g I[9] (0,062 Mol) und 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden unter Rühren bei 70° im Verlauf von 30 Min. 20,5 g (0,31 Mol) frisch destill. II[10] eingetropft und im Ölbad auf 65 bis 75° erhitzt. Das nach dem Erkalten abgeschiedene wachsartige Produkt wurde vom Lösungsmittel befreit und am nächsten Tag mehrmals aus 90%igem Äthylalkohol umkristallisiert. Auch nach 12maligem Umkristallisieren zeigte das blendendweiße Addukt III das oben bereits beschriebene Schmelzverhalten: Es begann ab 153 bis 155° feucht zu werden und sinterte bis > 170° langsam zusammen. Ausbeute 9,5 g III, das heißt 45% d. Th.

Wir haben auch zahlreiche Versuche angestellt, das in Parallelansätzen erhaltene, zunächst wachsartige Addukt fraktioniert zu kristallisieren. 10 g Addukt III wurden in 155 ccm 90%igem Äthylalkohol gelöst und heiß filtriert. Die schwach gelbgefärbte Lösung wurde in Eis-Kochsalz-Mischung gestellt und die nach 5 Min. jeweils ausgefallenen Kristalle abgesaugt und getrocknet. Sämtliche auf diese Weise erhaltenen sowie miteinander vermischten Fraktionen zeigten das oben beschriebene Schmelzverhalten. Wenn 10 g III in einer größeren Menge 90%igem Äthylalkohol, z. B. 500 ccm, gelöst, heiß filtriert und stehengelassen wurden, schieden sich langsam Kristalle ab. Nach dem Abnutschen wurde das Filtrat durch Absaugen vom Äthylalkohol im Vak. stufenweise eingeengt. Alle so erhaltenen Kristallfraktionen des Adduktes III zeigten, auch beim Vermischen, einen Schmp.-Beginn von ~ 155°.

III = $C_{10}H_6Cl_6$ (339). Ber. C 35,4, H 1,8, Cl 62,8.
Gef. C 35,4, H 2,0, Cl 62,4.

Über die Zerlegung des Adduktes III (Mischkristalle) mittels fraktionierter Sublimation usw. wird später berichtet werden.

b) Im molaren Verhältnis 2 : 1. Eine Lösung von 10 g I[9] (0,037 Mol) und 1,25 g II[10] (0,019 Mol) in 20 ccm Toluol wurde im Laufe von 10 Min. in 20 ccm auf 135° erhitztes Toluol eingetropft, 20 Stdn. auf 140° gehalten (Rückfluß) und nach dem Erkalten von den ausgeschiedenen Kristallen abfiltriert. Der bei der Destillation des Filtrats im Vak. erhaltene Rückstand wurde mit siedendem Alkohol ausgezogen und heiß filtriert. Aus dem alkohol. Filtrat erhielten wir 4,6 g III vom Schmp.-Beginn 154° in einer Ausbeute von 37% d. Th. Der aus Toluol umkristallisierte, in Alkohol unlösliche Rückstand machte 2,3 g IV aus, das heißt 21% d. Th.

Vers. 4. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Addukt $C_{10}H_6Cl_6$ (III).

a) Im Einschlußrohr. 13,7 g I[9] (0,05 Mol), 17 g III vom Schmp.-Beginn 155° (0,05 Mol) und 10 ccm Xylol wurden 20 Stdn. im Einschlußrohr auf 135° erhitzt. Das nach 24stündigem Stehen geöffnete Rohr enthielt in schwarzer *Xylollösung* eine derbe helle Kristalldruse (IV), die nach Abgießen der *Xylol-*

[16] Diese Versuche wurden im Rahmen unserer Untersuchungen über das Verhalten von III bei der Schmp.-Bestimmung durchgeführt.

lösung mit 70 ccm frischem Xylol aus dem Rohr auf eine Nutsche gespült wurde: 10 g IV vom Schmp. 299 bis 304°. Die Xylollösung, die zum Ausspülen benutzt worden war (70 ccm), wurde durch Vakuumdestillation vom Xylol befreit, die Hauptmenge des Rückstandes durch 3maliges Erhitzen mit 90%igem Äthylalkohol am Rückfluß weitgehend in Lösung gebracht und heiß filtriert. Aus der alkohol. Lösung kristallisierten beim Abkühlen 7 g unumgesetztes III aus. Die in Alkohol unlöslichen Anteile wurden aus Xylol umkristallisiert, wobei noch 3 g IV erhalten wurden.

Aus der abgegossenen schwarzen *Xylollösung* konnten durch Vakuumdestillation und Kristallisation aus Äthylalkohol bzw. Xylol 5,8 g I und je 0,5 g III bzw. IV gefaßt werden. Ausbeute an IV 44,4% (5,8 g I und 7 g III waren zurückgewonnen worden).

$$IV = C_{15}H_6Cl_{12}\ (612).\ \text{Ber. C 29,4, H 1,0, Cl 69,6.}$$
$$\text{Gef. C 30,1, H 1,3, Cl 69,1.}$$

b) Im offenen Gefäß. Beispiel zu Tabelle 3, lfd. Nr. 15: 2,7 g I[9] (0,01 Mol), 6,1 g III (0,018 Mol) und 20 ccm Toluol wurden 16 Stdn. auf 150° erhitzt. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels sowie 1 g I im Wasserstrahlvak. erhaltene Rückstand wurde 2mal mit siedendem 90%igem Äthylalkohol ausgezogen und heiß filtriert. Durch Abkühlen und Einengen der Lösung wurden 3,5 g nicht umgesetztes III zurückgewonnen. Beim Filtrieren der heißen alkohol. Lösung blieben 2 g Addukt IV auf dem Filter, das nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol bei 306° (Z.) schmolz.

Sinngemäß wurde für die in Tabelle 3, lfd. Nr. 16 bis 20 ausgeführten Versuche verfahren.

Tabelle 3. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Addukt $C_{10}H_6Cl_6$ (III) im offenen Gefäß (Vers. 4b).

Laufende Nr.	Molverhältnis[17] von I : III	Temperatur °C	Versuchsdauer Stunden	Ausbeute an IV %	Zurückgewonnen	
					I %	III %
15	1 : 2	150	16	34	35	57
16	1 : 1	145	4	4,1	82	80
17	1 : 1	145	8	6,5	73	72
18	1 : 1	145	16	3,3	—[18]	60
19	1 : 1	140	24	4,3	50	48
20	1 : 1	175	22	1,2	82	76

Vers. 5. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Dicyclopentadien (V) (Tabelle 4, lfd. Nr. 21).

5,5 g I[9] (0,02 Mol) und 2,6 g V vom Schmp. 32° (0,02 Mol) wurden im Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler 4 Stdn. auf 160° erhitzt. Das

[17] In lfd. Nr. 16, 17 und 20 wurden 6,8 g III, in lfd. Nr. 18 und 19 5,0 bzw. 4,0 g III eingesetzt. Bei lfd. Nr. 18 wurde das aus lfd. Nr. 16 zurückgewonnene Addukt III wiederverwendet, in lfd. Nr. 19 aus lfd. Nr. 15 und 17 zurückerhaltenes III. — Die Lösungsmittelmenge (Toluol) betrug in jedem Versuch 20 ccm.

[18] Nicht isoliert.

dabei erhaltene, mit krist. $C_{15}H_{12}Cl_6$ (VI) angeimpfte Öl war nach 2 Tagen zum Teil fest geworden und wurde unter Zusatz von Aktivkohle aus 90%igem Äthylalkohol umkristallisiert. Wir erhielten 4,5 g VI vom Schmp. 152 bis 153°, das heißt 55% d. Th.

VI = $C_{15}H_{12}Cl_6$ (405). Ber. C 44,5, H 2,97, Cl 52,5.
Gef. C 45,1, H 3,03, Cl 52,3.

VI ist in kaltem Äthanol leichter, in heißem schwerer löslich als III.

Tabelle 4. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Dicyclopentadien (V) (Vers. 5).

Laufende Nr.	Molverhältnis[19] von I : V	Gefäß	Temperatur ° C	Versuchsdauer Stunden	Ausbeute an $C_{15}H_{12}Cl_6$ (VI) %
21	1 : 1	offen	160	4	55[20]
22	1 : 2	E[21]	135	20	8[22]
23	1 : 2	E	185	20	8,5[23]
24	1 : 1	E	185	14	30[23]
25	1 : 1	E	140	8	30[23]

VI-Dibromid. Aus einer Lösung von 2 g VI (0,005 Mol) vom Schmp. 152 bis 153° und 0,8 g Brom (0,005 Mol) in 70 ccm Tetrachlorkohlenstoff (im geschlossenen Kolben) schieden sich nach 3stündigem Stehen im Sonnenlicht Nadeln ab. Nach 6 Stdn. war die Lösung weitgehend entfärbt. Nach dem Entfernen restlichen Broms und HBr durch Einleitung von CO_2 wurden die Kristalle abfiltriert. Der nach Abdestillation des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak. hinterbleibende Rückstand wurde aus Isoamylalkohol umkristallisiert. Er erwies sich mit den abgesaugten Kristallen als identisch. Ausbeute 2,3 g $C_{15}H_{12}Cl_6Br_2$ vom Schmp. 222 bis 226°.

$C_{15}H_{12}Cl_6Br_2$ (565). Ber. C 31,9, H 2,13.
Gef. C 32,9, H 2,18.

Durch Kochen mit Zinkstaub in Methanol konnte aus dem VI-Dibromid VI zum Teil zurückerhalten werden.

Es sei erwähnt, daß das Addukt $C_{10}H_6Cl_6$ (III) — im Gegensatz zu III-Dihalogeniden (z. B. M 410-Isomeren) — auch bei längerem Kochen mit Zinkstaub in Methanol am Rückfluß nicht angegriffen wird (4 g III, 3—6 g Zn in 50 ccm Methanol 4 bis 8 Stdn.). Dieses unterschiedliche Verhalten von III und III-Dihalogeniden benutzen wir mit zur quantitativen Bestimmung von M 410 (*R. Riemschneider*, unveröffentlicht).

---

[19] Für lfd. Nr. 22, 23 und 25 wurden 10 g I, in lfd. Nr. 24 41 g I eingesetzt.

[20] Animpfen des öligen Reaktionsproduktes (Vers. 5).

[21] E = Einschlußrohr.

[22] Durch Vakuumdestillation isoliert.

[23] Durch Umkristallisation isoliert.

Vers. 6. Umsetzung von Hexabromcyclopentadien (VII) und Cyclopentadien (II) (Molverhältnis 1 : 5).

In 50 g VII vom Schmp. 88° (0,092 Mol) (Vers. 15)[9], gelöst in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff, wurden bei 70° im Verlauf von 60 Min. 30 g frisch destilliertes II[10] (0,45 Mol) eingetropft und unter Rühren mehrere Stdn. im Ölbad auf 65 bis 75° erhitzt. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. erhaltene Rückstand (IX) wurde unter Zusatz von Tierkohle 5mal mit je 50 ccm Methanol zum Sieden erhitzt und die aus den heiß filtrierten Lösungen erhaltenen bräunlichen Plättchen (26 g) 4mal aus Methanol umkristallisiert. Die schwach gelb glänzenden Plättchen (IX) verfärben sich ab 145° (völlige Zersetzung ab 220°). IX besitzt keinen Zersetzungs*punkt*, wie in Patentschriften angegeben wird.

$IX = C_{10}H_6Br_6$ (606). Ber. C 19,8, H 1,0, Br 79,2.
Gef. C 20,0, H 1,3, Br 79,0.

Vers. 7. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Addukt $C_{10}H_6Br_6$ (IX).

2,7 g I[9] (0,01 Mol), 4,4 g IX (0,007 Mol) und 3 ccm Xylol wurden 20 Stdn. im Einschlußrohr auf 135° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde auf Ton abgeklatscht und am nächsten Tag aus Xylol umkristallisiert. Wegen der geringen Löslichkeit des Adduktes $C_{15}H_6Cl_6Br_6$ (X), selbst in heißem Xylol, war die Anwendung einer Dampfnutsche notwendig. X (weiße Kristalle) schmilzt bei 330° (Z.). Ausbeute 2,6 g X (41% d. Th.).

$X = C_{15}H_6Cl_6Br_6$ (878). Ber. C 20,6, H 0,7.
Gef. C 21,3, H 0,9.

Vers. 8. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Maleinsäureanhydrid[24].

27,3 g I[9] (0,1 Mol) und 9,8 g Maleinsäureanhydrid (frisch hergestellt) wurden in 5 ccm Toluol 15 Stdn. auf 100° erhitzt (Rückfluß). Aufarbeitung: Toluol und nicht umgesetztes I wurden aus dem Reaktionsprodukt durch Wasserdampfdestillation abdestilliert. Der Wasserdampfdestillationsrückstand wurde nach einigem Stehen unter Wasser aus Toluol umkristallisiert. Durch Einengen der wäßr. Lösung konnte weitere XV-Säure gewonnen werden. XV vom Schmp. 232° erhielten wir in einer Ausbeute von 85%.

$XV = C_9H_4O_4Cl_6$ (389). Ber. C 27,8, H 1,0, Cl 54,7.
Gef. C 27,9, H 1,3, Cl 54,4.

Vers. 9. Erhitzen von Hexachlorcyclopentadien (I) im Einschlußrohr.

10 g I[9] wurden in 3 ccm Xylol 14 Stdn. im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Vakuumdestillation, wobei außer unverändertem Xylol 8,8 g I vom Sdp. 105 bis 110° bei 12 mm und ~ 1 g Rückstand erhalten wurden, der auch bei der Fraktionierung von I-Rohprodukten (Vers. 11) auftritt[9]. — Versuche bis 200° verliefen analog.

Vers. 10. Umsetzung von Pentachlorcyclopentadien (VIII) und Cyclopentadien (II) im molaren Verhältnis 1 : 2.

6 g VIII vom Sdp. 90 bis 94° bei 11 mm[1] (0,025 Mol) und 3,5 g II[10] (0,053 Mol) wurden in der in Vers. 1 beschriebenen Apparatur bei Zimmertemp.

[24] *E. A. Prill*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 62 (1947). Vgl. auch *R. Riemschneider* und *A. Kühnl*, Mitt. Physiol.-chem. Inst. R 11, Okt. 1947.

zusammengegeben. Nach 8 Min. war die Temp. auf 70° gestiegen, die Lösung trübte sich. Durch Erhitzen im Vak. wurde die Abwesenheit von unumgesetztem VIII im Reaktionsprodukt festgestellt. Durch Umkristallisieren aus Äthylalkohol erhielten wir 87% Addukt(e)[7]: 146—160°.

Vers. 11 bis 15 (Herstellung von I, VII und VIII) sind in Mitt. VII dieser Reihe beschrieben worden[9].

Die Versuche der vorliegenden Arbeit wurden zum Teil gemeinsam mit Herrn Dipl.-Ing. *A. Kühnl* sowie den Herren cand. chem. *W. Kupfer* und *G. Lietke* durchgeführt[25].

Für die Ausführung der Elementaranalysen danken wir Herrn *R. Martin*, Leipzig.

Zusammenfassung.

Die Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) und Cyclopentadien (II) im offenen und geschlossenen Gefäß wird eingehend untersucht (Gl. A und B): Durch Zusammengeben von I und II im molaren Verhältnis 1 : 1,5 läßt sich das Addukt $C_{10}H_6Cl_6$ (III) in 90 bis 95% Ausbeute erhalten; die Reaktion setzt bei Zimmertemperatur von selbst ein (Vers. 1; Tabelle 1). III schmilzt in einem Intervall; Schmelzpunktsbeginn 155°. Das Addukt $C_{15}H_6Cl_{12}$ vom Schmp. 306° (Z.) (IV) entsteht in einer Ausbeute von 50 bis 55% bei der Umsetzung von I und II im molaren Verhältnis 2 : 1 im Einschlußrohr bei 185° (aus dem primär gebildeten III und überschüss. I: Vers. 2b; Tabelle 2, lfd. Nr. 11). Aus III und I im molaren Verhältnis 1 : 1 läßt sich IV ebenfalls erhalten (Vers. 4a). Da bei gleicher Reaktionstemperatur die Umsetzung von I und II rascher erfolgt als die Polymerisation von II zu Dicyclopentadien (V), kann aus I-II-Reaktionsprodukten kein Addukt der Summenformel $C_{15}H_{12}Cl_6$ (VI) isoliert werden, entsprechend auch kein III aus I-V-Reaktionsprodukten. VI vom Schmp. 152 bis 153° wurde aus I und V im molaren Verhältnis 1 : 1 im offenen Gefäß bei 160° hergestellt (Gl. C; Vers. 5).

I ist ein außerordentlich reaktionsfähiges Diën. Es vermag sogar mit der nicht im Bicyclohepten-(1,2,2)-System liegenden Doppelbindung von III oder $C_{10}H_6Br_6$ (IX) unter Adduktbildung zu reagieren (→ IV bzw. $C_{15}H_6Cl_6Br_6$ [X], Gl. B und E); alle Voraussetzungen für diesen zunächst unerwarteten Reaktionsverlauf sind gegeben.

Das Verhalten der beschriebenen Addukte bei der Schmelzpunktsbestimmung ist für ihre Konfigurationsbestimmung wichtig. Die Zahl der theoretisch möglichen III-, IV- und X-Isomeren beträgt 2, 6 bzw. 8 (ohne Spiegelbilder). Vgl. Tafel 1 und 2.

[25] Die in der Dissertation *Halbig* (Berlin 1952) gemachten Angaben hielten zum Teil einer Nachprüfung nicht stand.

Mechanismus und Kinetik der Oxydation von Jodion durch Sauerstoff.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 9. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

Es sind, wie ich der Literatur entnehme, wesentlich drei Arbeitsgruppen, die der Kinetik der Dunkeloxydation[1] von Jodion durch Sauerstoff

$$O_2 + 4\,J^- + 4\,H^+ \rightarrow 2\,J_2 + 2\,H_2O$$

gegolten haben: die Untersuchungen von *J. Plotnikow*[2], von *Chr. Winther*[3] und von *A. Berthoud* und *G. Nicolet*[4, 5]. So sehr auch die Ergebnisse, die diese Autoren erhalten haben, von einander abweichen, nach zwei Richtungen liegt Übereinstimmung vor: die „Ordnungen", in denen die Reaktionskomponenten in die allgemeinen kinetischen Beziehungen eingehen, sind „gebrochene" und wohl auch je nach den Konzentrationsverhältnissen wechselnde, und die Geschwindigkeit der Oxydation *wächst* mit wachsender Acidität des Systems.

Es ist insbesondere dieses letztere Verhalten, das Aufmerksamkeit verdient; denn in der überwiegenden Zahl der Fälle *verlangsamt* sich solcher Oxydationsprozeß mit steigendem Säuregehalt, ein Befund, dem ein, wie ich glaube, weithin sich bewährender Mechanismus[6] Rechnung

---

[1] Nur von solcher handelt vorliegende Mitteilung.

[2] Z. physik. Chem. **58**, 214 (1907) (daselbst ausführliche Literatur); **64**, 215 (1908); **111**, 171 (1924).

[3] Z. physik. Chem. **108**, 236 (1924); **113**, 275 (1924); Z. physik. Chem., Abt. B **3**, 315 (1929).

[4] Helv. chim. Acta **10**, 475 (1925).

[5] Siehe etwa auch *W. C. Bray* und *J. B. Ramsay*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2279 (1933). — *N. Vita*, Gazz. chim. ital. **63**, 211 (1933).

[6] *E. Abel*, Mh. Chem. **82**, 39, 547, 815, 835 (1951); Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 105 (1951).

trägt, dessen wesentliches Kennzeichen Primärreaktion zwischen Sauerstoff und Hydroxylion ist:

$$O_2 + OH^- \rightarrow O_2^- + OH^7.$$

Ein solcher Mechanismus bietet ersichtlicherweise nicht Raum für erhöhte Oxydationsgeschwindigkeit bei erhöhter Acidität; es muß vielmehr unter letzteren Umständen, wie ich schon an anderer Stelle kurz bemerkt habe[8], offenbar ein Mechanismus Platz greifen, der wohl zu den gleichen, für die Oxydation unmittelbar verantwortlichen Radikalen führt, der aber den Weg über Alkali vermeidet, gekennzeichnet durch die Primärreaktion unmittelbarer Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und der zu oxydierenden Komponente:

$$O_2 + X \rightarrow O_2^- + X^+.$$

Ein solcher Mechanismus ist, wie ich glaube, erstmalig von *F. Haber*[9] ins Auge gefaßt worden und hat seither — meines Erachtens zu Unrecht — vielfach als jener gegolten, längs dessen Sauerstoff im allgemeinen oxydiert; dies kann nach dem Gesagten nicht zutreffen, man wird ihn vielmehr auf jene — seltene — Fälle beschränkt anzunehmen haben, in welchen, wie bei Oxydation von Jodion, nicht Alkali, sondern Säure Oxydation durch Sauerstoff beschleunigt.

In den Rahmen eines solchen Mechanismus die Kinetik der Jodionoxydation durch Sauerstoff einzufügen, schien zunächst in Anbetracht der Vielfältigkeit des vorliegenden experimentellen Materials wenig aussichtsreich. Diese Vielfältigkeit, ja Merkwürdigkeit der experimentellen Ergebnisse mag die folgende kurze Zusammenstellung illustrieren.

Sind (O_2), (J^-), (H^+) und (J_2) — hier wie im folgenden — die betreffenden analytischen Konzentrationen, ausgedrückt in g-Äquivalenten pro Liter, so fanden für die Geschwindigkeit der Jodidoxydation durch Sauerstoff

Plotnikow:

$$k\,(O_2)\,(J^-)^{3/2}\,(H^+)^{4/3},$$

späterhin[10]

$$k\,(O_2)\,(J^-)^{3/2}\,(H^+)^{3/2}\,{}^{11};$$

Winther:

$$k_1\,(O_2)^{3/2}\,(J^-)^2\,(H^+)\cdot 10^{-k_1'\,(J^-)^{1/3}},$$

---

[7] Bzw. $O_2 + O^{2-} \rightarrow O_2^- + O^-$.

[8] Siehe die in Anm. 6 zweitzitierte Arbeit, Note 1.

[9] Mitgeteilt von *J. Weiß*, Naturwiss. **23**, 64 (1935).

[10] Bei wieder aufgenommener Untersuchung [Z. physik. Chem. **64**, 215 (1908)], da die Vermutung bestand, daß ein Katalysator die erstgewonnenen Ergebnisse gefälscht haben mochte.

[11] Die Exponenten ergaben sich durch Mittelung über eine größere Anzahl recht sehr wechselnder Einzelwerte.

unter gleichzeitiger Oxydation des gebildeten Trijodions mit der Geschwindigkeit

$$k_2\,(O_2)^{3/4}\,(J^-)^4\,(H^+)^{1/2}\cdot 10^{-k_2'\,(J^-)^{1/2}},$$

späterhin[12] in anderer Formulierung

$$k_1{}^{13} + \frac{k'\sqrt{k_1}\,(J^-)^2}{k'' + (J^-)\sqrt{(J^-)\,(J_2)}}\,(J_2)^{14};$$

Berthoud und *Nicolet*:

$$k_1 + k_2\sqrt{(J_2)},$$

wobei k_2 in der Form

$$k_2 = \text{prop. } (O_2)\,(J_2)^{1/2}\,(H^+)^{1/2}\,(J^-)^x$$

dargestellt wurde, während für k_1 kein Ansatz versucht wurde.

Aus den Daten von *Plotnikow* kann wohl mit Sicherheit lediglich Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Sauerstoffkonzentration (Sauerstoffdruck) gefolgert werden, während seine sonstigen Ergebnisse offenbar zu verwerfen sind, da sie dem besonders charakteristischen *autokatalytischen Einfluß des Oxydationsproduktes Jod* nicht Rechnung tragen, wie ein solcher in den Daten und Beziehungen der späteren Autoren zum Ausdruck kommt.

Winther scheint den zeitlichen Fortschritt an entwickeltem Jod nicht weithin verfolgt zu haben. Seine Messungen, vom Verfasser so wenig durchsichtig wiedergegeben, daß die Zusammenhänge von ihm selbst gar nicht erkannt wurden, finden sich, entsprechend geordnet und teilweise umgerechnet, in den nachstehenden Tabellen 1 bis 4 zusammengestellt; die Daten (Mittelwerte) sind in g-Äquivalenten pro 1000 g Wasser ausgedrückt, beziehen sich auf 30° C und auf Minute als Zeiteinheit. Dort, wo keine J_2-Konzentration angegeben ist, war dieselbe so geringfügig, daß ihr Einfluß auf die Geschwindigkeit vernachlässigbar war; diesfalls lagen also praktisch reine Anfangsgeschwindigkeiten vor. Da auch die sonstigen Messungen nahe dem Zeitpunkt $t = 0$ gelegen waren, seien in den nachfolgenden Tabellen die Geschwindigkeiten unterschiedslos mit (v_0) bezeichnet.

Berthoud und *Nicolet* dürften die einzigen Bearbeiter des in Rede stehenden Gebietes sein, die die Oxydation hinreichend weit verfolgt haben, um die Rolle des Oxydationsproduktes Jod feststellen zu können. Diese Rolle scheint in der Tat im gegebenen System bei praktischer

[12] Unter gleichzeitiger Umrechnung der Ergebnisse von Konzentrationen, wie zunächst publiziert, auf Molaritäten [Z. physik. Chem., Abt. B **3**, 315 (1929)].

[13] Konzentrationenabhängig, ohne daß die Form dieser Abhängigkeit ermittelt werden konnte.

[14] Gültig für Anfangsbedingungen, doch zumeist unter bereits vollzogener Ausscheidung geringer Jodmengen.

Tabelle 1.

$(H^+) = 1{,}02$ n.

$(O_2)\cdot 10^3$	(J^-)	$(J_2)\cdot 10^3$	$(v_0)\cdot 10^6$	$\frac{(v_0)}{(O_2)(J^-)}\cdot 10^3$
3,88	0,256	—	15,0	15,1
3,40	0,507	—	26,8	15,5
2,92	1,02	0,68	34,4	11,6
2,40	1,99	0,87	43,0	9,0
2,16	3,06	1,25	60,0	9,1

Tabelle 2.

$(J^-) \doteq 1{,}00$ n.

$(O_2)\cdot 10^3$	(H^+)	$(J_2)\cdot 10^3$	$(v_0)\cdot 10^6$	$\frac{(v_0)}{(O_2)}\cdot 10^3$	$\frac{(v_0)}{(O_2)(H^+)}\cdot 10^3$
3,92	0,052	—	3,2	0,82	(15,7)
3,72	0,131	—	5,0	1,34	10,3
3,48	0,250	—	9,0	2,58	10,3
3,20	0,504	—	16,2	5,06	10,0
2,92	1,02	0,68	34,4	11,8	11,6
2,64	2,07	1,26	62,0	23,4	11,4
2,60	3,17	1,90	95	36,4	11,5

Tabelle 3.

$(O_2)\cdot 10^3$	(J^-)	(H^+)	$(J_2)\cdot 10^3$	$(v_0)\cdot 10^6$	$\frac{(v_0)}{(O_2)(J^-)(H^+)}\cdot 10^3$
3,84	0,252	0,252	—	3,0	12,3
3,40	0,505	0,505	—	11,6	13,3
2,44	2,13	2,13	1,60	77	7,0
2,36	2,92	2,92	2,50	125	5,9

Tabelle 4.

$(H^+) = 1{,}02$ n; $(J^-) = 1{,}02$ n.

$(O_2)\cdot 10^3$	$(J_2)\cdot 10^3$	$(v_0)\cdot 10^6$	$\frac{(v_0)}{(O_2)}\cdot 10^3$
0,18	0,38	2,0	11,1
0,52	0,90	8,5	(16,3)
2,92	0,68	34,4	11,6

Konstanz aller linksseitigen Reaktionsteilnehmer durch eine Beziehung der oben angegebenen Art ihren Ausdruck zu finden, wobei freilich —

x sei die analytische Konzentration des ausgeschiedenen Jods in Äquivalenten pro Liter — diese Beziehung in richtigerer Form

$$\frac{d(J_2)}{dt} = \frac{dx}{dt} = \varphi + \psi\sqrt{x}$$

zu schreiben ist, mit φ und ψ als Konzentrationenfunktionen. Die Autoren sehen allerdings $\varphi\,(= k_1)$ als eine Konstante an, was den Wert ihrer Berechnungen stark vermindert. Immerhin zeigen die Verfasser, daß der Verlauf der Jodentwicklung sich obiger Differentialgleichung anschließt, die in — richtiger[15] — Integration zu der Geschwindigkeitsgleichung

$$\Delta\sqrt{x} - \varkappa\Delta\ln\left(\sqrt{x} + \varkappa\right) = \frac{\psi}{2}\Delta t$$

$$\varkappa = \frac{\varphi}{\psi}$$

führt (vgl. Tabelle 5 und insbesondere Abb. 1), so daß über die *autokatalytische* Wirkung von Jod und wohl auch über die Form — Wurzelbeziehung —, in der sich diese Autokatalyse äußert, kein Zweifel besteht.

Tabelle 5.

Luft, 1 Atm.; (KJ) = 1,0 n; (H_2SO_4) = 2,0 n; 25° C. $\varkappa = 1{,}04 \cdot 10^{-2}$.

t Stunden	$x \cdot 10^3$	[16] $\Delta\sqrt{x} \cdot 10^3$	$2{,}3\varkappa \cdot \Delta\log\left(\sqrt{x} + \varkappa\right) \cdot 10^3$	$\frac{\psi}{2} \cdot 10^3$ [17]
12	1,19	—	—	—
24	3,07	2,07	0,41	1,30
30	4,27	3,07	0,57	1,39
48	8,78	5,91	0,88	1,40
54	10,55	6,82	1,00	1,38
60	12,47	7,74	1,04	1,39
72	16,67	9,46	1,18	1,38
75	17,83	9,78	1,21	1,36
78	19,25	10,33	1,24	1,38

Der Stand der Literatur führt somit zu dem Problem, im Rahmen des eingangs besprochenen

---

[15] Die Autoren integrieren aus nicht ersichtlichen Gründen bloß den $k_2\sqrt{x}$-Term und gelangen im Wege von Tastversuchen zu k_1 und weiterhin im Wege gewisser Korrekturen zu k_2. Es dürfte diese merkwürdige Rechnungsart sein, die sie zu der Annahme verleitete, daß $k_1\,(= \varphi)$ überhaupt eine Konstante sei. In ihrer Differentialgleichung sehen die Verfasser den Bestand zweier Parallelwege, ohne daß hierfür eine Deutung gegeben wird.

[16] Bezogen auf $t = 12$ Stdn.

[17] Dimension: (Äquiv./pro Liter)$^{1/2}$; (Stunden)$^{-1}$.

eine Reaktionenfolge zu ermitteln, die zu einer Geschwindigkeitsgleichung der Form

$$-\frac{d(J^-)}{dt} = \frac{d(J_2)}{dt} = \varphi\{(O_2), (J^-), (H^+)\} + \psi\{(O_2), (J^-), (H^+)\}\sqrt{(J_2)}$$

führt, und die weiterhin mit den Ergebnissen, die *Chr. Winther* erhalten

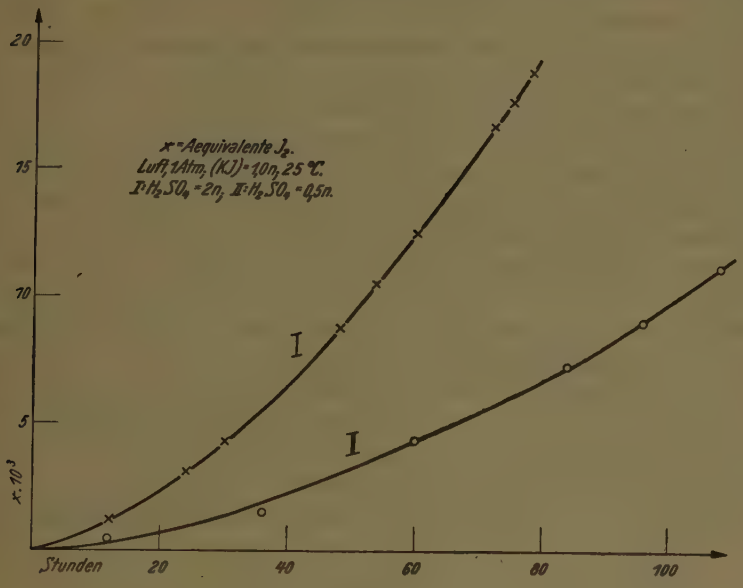


Abb. 1.

hat (Tabellen 1 bis 4, S. 821), verträglich ist. Auch muß natürlich dem speziellen Mechanismus, dem die Kinetik entstammt, von vorneherein eine gewisse Wahrscheinlichkeit zukommen.

Die Tatsache der *Autokatalyse durch Jod* scheint zu bedingen, daß „Jod" — in irgendeiner Form — *Links*komponente einer der Reaktionslinien ist; die Wurzelbeziehung führt wohl leichthin zu Jod*atom* J als solche Komponente; dies hinwiederum bedingt, daß in einem weiteren Schritte, offenbar dem primären, Jodatom *Rechts*komponente ist, also unmittelbar der Oxydation von J^- entstammt. Weiterhin spricht mancherlei dafür, daß Oxydation $J^- \rightarrow J_2$ zu Zwischenbildung von Jodkation J^+ führt; es dürfte also auch J^+ Oxydationsprodukt sein, und da sich Oxydationen im Wege von electron transfer nur schrittweise vollziehen, kann es nur J-Atom sein, das zu diesem Kation aufgeladen wird.

Was den fördernden *Einfluß der Acidität* betrifft, so wird der in Rede stehende Mechanismus im allgemeinen zu *H^+-Ionenkatalyse* führen, sofern geschwindigkeitbestimmende Parallellinien einerseits an die Radikale HO_2 und OH, anderseits an deren Dissoziationsprodukte O_2^- und O^- geknüpft sind. Im vorliegenden Falle scheint indessen insbesondere ein *spezifischer* H^+-Ioneneinfluß wirksam zu sein, der, wenn auch vom theoretischen Standpunkt gewiß auffallend, vermerkt werden muß: dieselbe Rolle, die H^+-Ion bei der viel untersuchten Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodion spielt, scheint auch bei der Reaktion zwischen Sauerstoff und Jodion angetroffen zu werden. Die genannte H_2O_2-Umsetzung wird, wie seit Dezennien bekannt[18], durch H^+-Ion katalysiert, und zwar zu außerordentlichem Betrage[19], wobei dieser, wie *H. A. Liebhafsky* und *A. Mohammad*[20] in einer sehr sorgfältigen Untersuchung festgestellt haben, überraschenderweise unabhängig ist von der Gegenwart von Salzen, der bezügliche Geschwindigkeitskoeffizient also keinen Salzeffekt aufweist. Die genannten Autoren sprechen von einer Reaktion 3. Grades ($H_2O_2 + J^- + H^+$)[21], nicht von einer solchen 2. Grades ($H_2O_2 + HJ$), und ich möchte mich im Falle analoger O_2-Reaktion, wie eine solche durch das experimentelle Material nahegelegt wird, deren Ansicht anschließen, zumal es sich um electron transfer, also *Ion*reaktion handelt, und eine Reaktion 3. Grades gewiß nicht unwahrscheinlicher ist als ein Umsatz mit undissoziiertem HJ. Die $O_2 + J^- + H^+$-Reaktion sei mithin — wenn auch mit einem gewissen Vorbehalt — dem Mechanismus einverleibt.

Dieser nun ergibt sich in Verfolg der vorstehenden Ausführungen:

$$k_1;\ O_2 + J^- \rightleftarrows^{22} J + O_2^-;\ k_1'$$

$$\varkappa_1;\ O_2 + J^- + H^+ \rightleftarrows J + HO_2;\ \varkappa_1'$$

$$k_2;\ O_2 + J \rightarrow J^+ + O_2^-$$

$$k_3;\ 2\,(O_2^- + J \rightarrow J^+ + 2\,O^-)$$

---

[18] *J. Brode*, Z. physik. Chem. **49**, 208 (1904).

[19] Der Geschwindigkeitskoeffizient der unkatalysierten Reaktion ist 0,69 (25° C), der durch H^+ katalysierten 10,5 [*H. A. Liebhafsky* und *A. Mohammad*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3977 (1933)].

[20] J. physic. Chem. **38**, 857 (1934).

[21] Die von den Verfassern angenommene Formulierung

$$H_2O_2 + J^- + H^+ \rightarrow H_2O + HJO$$

ist wohl nach neuerer Auffassung durch

$$H_2O_2 + J^- + H^+ \rightarrow H_2O + OH^- + J^+$$

zu ersetzen.

[22] Die Pfeile bedeuten Reaktionsrichtung, ohne Berücksichtigung bestehender Gleichgewichtslagen. Die zugesetzten *k's* und *$\varkappa$'s* sind die Geschwindigkeitskoeffizienten, ausgedrückt in Zahl der angeschriebenen „Reaktionslinien" pro Zeiteinheit.

$$\begin{aligned} &\varkappa_3;\ HO_2 + J \rightarrow J^+ + 2\,O^- + H^+ \\ &6\,(O^- + J^- \rightarrow J + O^{2-}) \quad \Big\} \ ^{23} \\ &4\,(J^+ + J^- \rightarrow J_2) \\ &2\,(2\,J \rightarrow J_2) \quad \Big\} \ ^{24} \\ &6\,(O^{2-} + 2\,H^+ \rightarrow H_2O) \quad \Big\} \\ &\hline 3\,(O_2 + 4\,J^- + 4\,H^+ \rightarrow 2\,J_2 + 2\,H_2O). \end{aligned}$$

Unter Einführung der Bezeichnungen[25]

$$\frac{[H^+][O_2^-]}{[HO_2]} = K_1;\ \frac{\varkappa_3}{K_1} = \bar{\varkappa}_3;\ \frac{\varkappa_1'}{K} = \bar{\varkappa}_1'$$

$$k_1 + \varkappa_1\,[H^+] = \gamma_1; \quad 2\,k_3 + \bar{\varkappa}_3\,[H^+] = \gamma_3; \quad k_1' + \bar{\varkappa}_1'\,[H^+] = \gamma_1'$$

lautet, sofern p der Sauerstoffdruck ist, die Stationaritätsbedingung für O_2^- ($[O_2^-]_{st} = \eta$):

$$p\,\{\gamma_1\,[J^-] + k_2\,[J]\} = (\gamma_1' + \gamma_3)\,[J]\,\eta,$$

so daß sich für die

Oxydationskinetik

die nachstehende Formulierung ergibt:

$$-\frac{d\,(J^-)}{dt} = \frac{d\,(J_2)}{dt} = p\,\{\gamma_1\,[J^-] + k_2\,[J]\} + (3\,\gamma_3 - \gamma_1')\,[J]\,\eta$$

und unter Substitution für η

$$\frac{d\,(J_2)}{dt} =$$

$$= \frac{p\,(\gamma_3 + \gamma_1')\,\{\gamma_1\,[J^-] + k_2\,[J]\}\,[J] + p\,(3\,\gamma_3 - \gamma_1')\,\{\gamma_1\,[J^-] + k_2\,[J]\}\,[J]}{(\gamma_3 + \gamma_1')\,[J]}$$

$$= p\,\Gamma\,\{\gamma_1\,[J^-] + k_2\,[J]\},$$

wo

$$\Gamma = \frac{4\,\gamma_3}{\gamma_3 + \gamma_1'}.$$

Sind c und h die Anfangskonzentrationen an Jodion und Wasserstoffion und x ($= (J_2)$) die zum Zeitpunkte t ausgeschiedenen Äquivalente von Jod, so berechnet sich $[J^-]$ und $[J]$ aus den Gleichungen

---

[23] Die Einführung von O^{2-} an Stelle von OH^- erfolgt lediglich im Hinblick auf die Vereinfachung der Darstellung.

[24] Die „umklammerten" Reaktionen vollziehen sich im Tempo der O^- liefernden Umsetzungen.

[25] Eckige Klammerung bedeutet tatsächliche Konzentration (Mol/l).

[26] Siehe S. 824 und insbesondere Anm. 19.

$$\frac{[J_2][J^-]}{[J_3^-]} = K_2;\ [J^-] + [J_3^-] = c - x;\ [J_2] + [J_3^-] = \frac{x}{2}$$

$$[J] = \sqrt{K_3}\sqrt{[J_2]};$$

$$\Gamma = \frac{4\{2k_3 + \bar{\varkappa}_3(h-x)\}}{(2k_3 + k_1') + (\bar{\varkappa}_3 + \bar{\varkappa}_1')(h-x)}.$$

Diese sehr komplizierten Verhältnisse vereinfachen sich außerordentlich, sofern die Jodionkonzentration (J^-) gegenüber dem Reaktionsausmaße (J_2) ($= x$) dauernd in hinreichendem Überschuß zugegen ist, so daß in Hinblick auf die Lage des Jod-Trijodion-Gleichgewichtes gesetzt werden kann:

$$[J_3^-] \doteq \frac{1}{2}(J_2);\ [J^-] \doteq (J^-);\ \frac{[J_2](J^-)}{(J_2)} \doteq \frac{1}{2}K_2,$$

also

$$[J] = \sqrt{\frac{1}{2}K_2K_3}\sqrt{\frac{(J_2)}{(J^-)}};$$

dann ergibt sich für die *Geschwindigkeit der Jodidoxydation durch Sauerstoff* unter Zusammenziehung der Konstanten ($[H^+] = (H^+)$) die vereinfachte Beziehung:

$$\frac{d(J_2)}{dt} = p\frac{g_1 + \bar{g}_1(H^+)}{g_2 + \bar{g}_2(H^+)}\left\{(k_1 + \varkappa_1(H^+))(J^-) + \frac{g_3}{\sqrt{(J^-)}}\sqrt{(J_2)}\right\},$$

mithin, in Übereinstimmung mit der Formulierung von *Berthoud* und *Nicolet* (S. 820),

$$\frac{dx}{dt} = \varphi + \psi\sqrt{x}.$$

Bei hinreichendem Überschuß an Säure und soweit die obigen Voraussetzungen zu Recht bestehen, folgt somit bei gegebenem Sauerstoffdruck die Kinetik der Oxydation der Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = \varrho_1(c-x) + \varrho_2\sqrt{\frac{x}{c-x}},$$

wo ϱ_1 und ϱ_2, abgesehen von ihrer Proportionalität zu p, (H^+)-abhängig sind.

Diese *H^+-Abhängigkeit* wird in obigem multiplikativem Faktor in Hinblick auf dessen Gestaltung kaum wesentlich zum Ausdruck kommen, so daß sie sich weit mehr in ϱ_1 als in ϱ_2 äußern wird. Sie wird am sichersten aus den *Anfangs*geschwindigkeiten, wie sie von *Chr. Winther* (Tabellen 1 bis 4) gemessen worden sind,

$$\left(\frac{d(J_2)}{dt}\right)_{t=0} = v_0 = p\frac{g_1 + \bar{g}_1(H^+)}{g_2 + \bar{g}_2(H^+)}(k_1 + \varkappa_1(H^+))(J^-)$$

ermittelt werden können; wie Tabelle 2 und besonders anschaulich Abb. 2 zeigen, sind diese Anfangsgeschwindigkeiten bei einer Variation der H^+-Ionkonzentration im Verhältnis 1 : 24 so nahe proportional der

letzteren, daß in der Tat der multiplikative Faktor diesbezüglich praktisch ausschaltet, daß aber auch offenbar in dem Ausdrucke $k_1 + \varkappa_1 (H^+)$ der Koeffizient k_1 gegenüber $\varkappa_1 (H^+)$ bei irgendwie größeren H^+-Konzentrationen weitgehend zurücktritt, also der Zahlenwert von k_1 jedenfalls sehr klein ist. Dies bedeutet, daß in bezug auf die Katalyse durch Wasserstoffionen sich die $O_2 + J^-$-Reaktion ähnlich verhält wie die $H_2O_2 + J^-$-

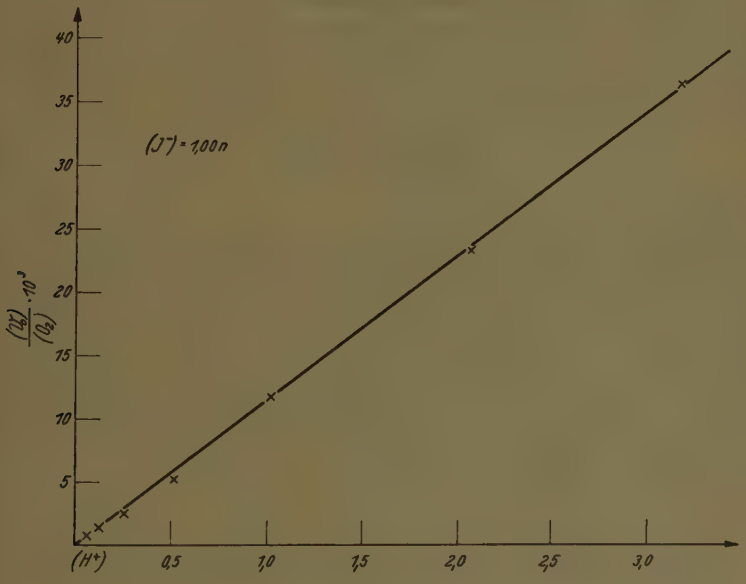


Abb. 2.

Reaktion: in stärker saueren Lösungen ist die unkatalysierte Reaktion gegenüber der katalysierten kaum von Belang. Da während der Reaktion Säure verbraucht wird, nimmt die katalytische Wirkung nach Maßgabe dieses Verbrauches ab.

Den *Einfluß der Jodionkonzentration* zeigen die Tabellen 1 und 3. In Einklang mit obiger Geschwindigkeitsgleichung liegt Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit (J^-) nur solange vor, als der zweite Term gegenüber dem ersten infolge Geringfügigkeit von (J_2) praktisch verschwindet, das ist nachbarlich der Anfangsgeschwindigkeit. Bei Reaktionsfortschritt tritt dieser zweite Term steigend in Erscheinung, und Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Jodidkonzentration hört auf. Das Absinken des Verhältnisses zwischen diesen beiden Größen in den Tabellen 1 und 3 zeigt, daß in den betreffenden Konzentrationsgebieten die Steigerung von (J^-) — in der Form $(J^-)\sqrt{(J^-)}$ — gegenüber der Steigerung von $\sqrt{(J_2)}$ den Ausschlag gibt.

Tabelle 4 illustriert die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und der Sauerstoffkonzentration, die, wie bereits bemerkt, auch durch die Versuche *Plotnikows* erwiesen ist.

Man erkennt, daß sich aus dem entwickelten Mechanismus eine Kinetik ableitet, die sich den experimentellen Befunden sehr befriedigend anschließt: Autokatalyse durch das Oxydationsprodukt, ihre Form, die Art der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den reagierenden Komponenten Sauerstoff, Jodion, Wasserstoffion, mithin das Gesamtbild des Reaktionsablaufes in seiner immerhin eigenartigen Gestaltung, wird durch den aufgestellten Mechanismus geklärt.

Zusammenfassung.

Oxydation von Jodwasserstoffsäure durch Sauerstoff zeigt nach doppelter Richtung Besonderheiten: die Oxydationsgeschwindigkeit wächst, entgegen den meisten Oxydationen mittels Sauerstoffs, mit steigender Acidität, und sie wird durch das Oxydationsprodukt Jod, also autokatalytisch beschleunigt. Es wird ein Mechanismus entworfen, der in der ihm entstammenden Kinetik beiden Eigentümlichkeiten gerecht wird. Der Mechanismus führt über Parallelwege, auf denen einerseits Jodion zu Jodatom, anderseits Jodatom zu Jodkation oxydiert wird. Vorliegende experimentelle Ergebnisse fügen sich der gewonnenen Kinetik befriedigend ein.

Über die Kondensation von Mesitylen und Chloral[1].

(Kurze Mitteilung.)

Von

R. Riemschneider[2].

Aus dem Chemischen Institut der Freien Universität Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 18. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

Aus den bei der Umsetzung von Mesitylen (I) und Chloral (II) unter den Bedingungen der *Baeyer*-Kondensation erhaltenen Reaktionsprodukten läßt sich leicht eine Verbindung der Summenformel $C_{20}H_{23}O_3Cl_3S$ vom Schmp. 140° (III) abtrennen[3]. In keinem Falle führte die Kondensation[4] von I und II zum β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[2,4,6-

---

[1] VI. Mitt. der Reihe „Kondensationen mit halogenierten Aldehyden". — V. Mitt.: Z. Naturforschg. 7 b, 277 (1952).

[2] *Anschrift des Verfassers:* Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[3] *R. Riemschneider*, Mh. Chem. 82, 1008 (1951). Die Vorschrift zur Herstellung von III ist bereits in jener Arbeit gegeben worden (Vers. 2).

[4] Mittels $H_2SO_4 + CH_3COOH$, H_2SO_4, $H_2SO_4 + SO_3$, $AlCl_3$, BF_3 u. a.

trimethyl-phenyl]-äthan (IV). Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Betrachtungen an *Stuart*schen Kalottenmodellen von IV und anderen in 2,2′,6,6′-Stellung substituierten β,β,β-Trichlor-α,α-diphenyl-äthan(V)-Derivaten. Die IV-Molekel läßt sich nur mit *einer* Stellung der beiden Ringebenen zueinander und zur $CH \cdot CCl_3$-Brücke verwirklichen, wobei die Valenzwinkel bereits deformiert sind. Das Ineinandergreifen der CH_3-Gruppen bedingt so hohe Energieschwellen, daß die Bildung von IV unter den Bedingungen einer *Baeyer*-Kondensation nicht erfolgt. Entsprechendes gilt auch für andere in 2,2′,6,6′-Stellung substituierte V-Verbindungen. Es sei hier erwähnt, daß die in der Literatur beschriebenen β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[4-alkoxy-2,3,5,6-tetranitro-phenyl]-äthane (VI) durch *Stuart*-Modelle überhaupt nicht dargestellt werden können[5].

Das in Ausweichreaktion aus I und II entstandene Kondensationsprodukt III konnte als Mesitylensulfonsäure-(β,β,β-trichlor-α-[2,4,6-trimethyl-phenyl])-äthylester (VII) identifiziert werden: Im Einklang mit der Identität von III und VII steht außer der Elementaranalyse und dem negativen Verlauf der Acetylierung von III die Tatsache, daß die Ausbeute an III nur 10% beträgt[3] (neben Mesitylensulfonsäure); die Bildung des β,β,β-Trichlor-α-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-äthanols (VIII) wird durch die o-ständigen CH_3-Gruppen erschwert. — III zeichnet sich gemäß der Anwesenheit und der Zahl der o-ständigen CH_3-Gruppen durch beträchtliche Alkalistabilität aus: Bei 4stündigem Erhitzen mit 1,7%iger äthylalkohol. KOH wird III nicht angegriffen; 2,5%ige Lauge führt unter den genannten Bedingungen zur Spaltung. In dem dabei erhaltenen Reaktionsprodukt konnte die Mesitylensulfonsäure-Komponente durch Überführung ins Mesitylensulfonsäureamid vom Schmp. 143° (IX) nachgewiesen werden [$(CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_3K \xrightarrow{(PCl_5)} (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_2Cl \xrightarrow{(NH_3)} IX$][6]. — Das aus Mesityl-Lithium und II synthetisierte Karbinol VIII vom Sdp. 118 bis 122° bei 0,08 mm reagierte mit Mesitylensulfochlorid in Alkali unter Bildung von III (= VII). Der Mischschmp. mit dem aus I und II hergestellten III lag bei 139°.

Untersuchungen über das Verhalten von I gegenüber Dichloracetaldehyd (X) sowie die Umsetzung von 3,5-Dimethyl-1-R- und 1,3,5-Tri-R-benzolen mit II und X sind im Gange.

Verfasser dankt Herrn *A. Kramer* für seine Mitarbeit bei den Syntheseversuchen. Vorliegende Arbeit wurde mit den Mitteln der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* durchgeführt.

---

[5] Die Existenz von VI konnten wir inzwischen experimentell widerlegen.
[6] Die Abbauversuche hat Herr Dipl.-Chem. *E. Wilhelmi* durchgeführt.

Zur Kenntnis des Plumierids.

(Kurze Mitteilung.)

Von

F. Wessely, K. Geiger und F. Kallab †.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 30. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Im Januarheft der Helvetica chimica Acta 1952 ist unter dem obigen Titel eine erste Mitteilung von *H. Schmid, H. Rickel* und *Th. M. Meijer*[1] erschienen. Da wir uns vor längerer Zeit ebenfalls mit der Untersuchung dieses pflanzlichen Naturstoffes befaßt hatten[2], berichten wir im folgenden kurz über einen Teil unserer damaligen und neueren Versuche.

Uns stand ein Plumieridpräparat der Firma *E. Merck* zur Verfügung, aus dem wir die in Tabelle 1 angeführten Derivate darstellten. Ein Vergleich der von *H. Schmid*[1] und uns[2] gefundenen Schmelzpunkte und Drehwerte ergibt die Identität der betreffenden Verbindungen.

Tabelle 1.

Substanz	Schmelzpunkt		$[\alpha]_D$	
	1	2	1	2
Plumierid, wasserfrei	225°	224—225°	— 114° in Wasser	— 112° in Pyridin
Plumieridacetat (Pyridin + Essigsäureanhydrid)	148—149°	149—150°	— 122° in Chloroform	— 138° in Essigester
Octa-hydroplumieridacetat (PtO_2 in Eisessig)	161—162°	164°	— 55° in Chloroform	— 56,3° in Essigester

F. Kallab hat in seiner Dissertation für das Plumierid die Formel $C_{21}H_{26}O_{12}$ angenommen. Auf Grund seiner analytischen Resultate hielt aber *K. Geiger* die Formel $C_{19}H_{24}O_{11}$ für die wahrscheinlichere. Eine Gegenüberstellung der von den verschiedenen Bearbeitern gefundenen Werte mit der für die Formel $C_{19}H_{24}O_{11}$, $C_{21}H_{26}O_{12}$ und $C_{21}H_{28}O_{12}$ berechneten Werte ergibt, daß die Formel $C_{19}H_{24}O_{11}$ ernstlich in Erwägung zu ziehen ist. Daß auch *H. Schmid* und Mitarbeiter diese Möglichkeit nicht vergessen haben, geht daraus hervor, daß auf S. 422 ihrer Arbeit

---

[1] Helv. chim. Acta **35**, 415 (1952).

[2] *F. Kallab*, Dissertation Universität Wien (Juni 1932). — *K. Geiger*, Dissertation Universität Wien (Januar 1936).

auch die für die Formel $C_{19}H_{24}O_{11}$ berechneten Werte angeführt werden. Später bei den anderen Derivaten geschieht dies nicht mehr, und auch im theoretischen Teil wird sie nicht mehr diskutiert. Dies ist bedingt durch die von *H. Schmids* Mitarbeiter näher durchgeführte Untersuchung der Plumieridsäure. Auch für diese Verbindung liegen die C- und H-Werte für die möglichen Formeln des Plumierids innerhalb der Fehlergrenze. Nur die Äquivalentgewichtsbestimmung erlaubt eine eindeutige Entscheidung, da dieses für die Plumieridformel $C_{19}H_{24}O_{11}$ bei 414,36 und für die Plumieridformel $C_{21}H_{28}O_{12}$ bei 458,21 liegt. Diesen Wert haben *H. Schmid* und Mitarbeiter gefunden. Wir haben deshalb auch die Plumieridsäure neu dargestellt und näher untersucht[3]. Die Verseifung führten wir, wie *H. Schmid* und Mitarbeiter, mit 1 n $Ba(OH)_2$-Lösung in der Hitze durch. Nur haben wir die Verseifungsdauer variiert und auch die Aufarbeitung etwas anders, als *Schmid* es beschreibt, vorgenommen. Vor allem haben wir eine Behandlung des Reaktionsproduktes mit Alkohol in der Hitze vermieden, um eine mögliche Bildung von Estern zu vermeiden, die als Verunreinigung der Plumieridsäure deren Äquivalentgewicht erhöhen mußten.

Es wurden A: 2 g (0,004 Mol Plumierid) mit 2 Mol $Ba(OH)_2$ a) 2 Stdn., b) 4 Stdn. am Wasserbad erhitzt.

B: 2 g Plumierid mit 0,8 Mol $Ba(OH)_2$ 4 Stdn. am Wasserbad erhitzt.

Das Aussehen der Verseifungsansätze ist gleich. Nach kurzer Zeit tritt Braunfärbung ein und es bildet sich an der Oberfläche eine ganz dünne, irisierende Haut.

Die weitere Aufarbeitung erfolgte für die Verseifungsansätze A a und A b zunächst in gleicher Weise: Nach der quantitativen Ausfällung der Ba^{++}-Ionen mit H_2SO_4 und Filtration des $BaSO_4$ wurde bei höchstens 60° Badtemp. das Wasser bis auf zirka 3 bis 4 ml eingedampft und dann mit Dioxan versetzt, bis keine amorphe Fällung mehr eintrat. Im allgemeinen wurden dazu 6 bis 8 ml Dioxan verwendet. Von der amorphen Fällung wurde unter Zusatz von Norit abfiltriert und die Wasser-Dioxan-Mischung im Vak. bei niederer Temp. (höchstens 25°) abgedampft. Es hinterblieb eine glasige Masse, die in kaltem Alkohol bei Zimmertemp. gelöst wurde. Eine ungelöst bleibende amorphe Substanz wurde, wieder unter Zusatz von Norit, abfiltriert. Die alkohol. Lösung brachten wir neuerlich bei tiefer Temp. zur Trockene und lösten den glasigen Rückstand in kaltem Äthanol. Dieses Verfahren wurde so lange wiederholt, bis beim Auflösen des glasigen Rückstandes keine amorphe Substanz mehr ungelöst blieb. Das weitere Verhalten der so gewonnenen alkohol. Lösung und die Art der Endprodukte zeigte aber Unterschiede, je nachdem, ob es sich um Verseifungsansätze nach a oder b handelte.

a) Hier tritt die Abscheidung eines gut kristallisierenden Stoffes (Nadeln) relativ leicht ein. Bei einem Versuch wurde die alkohol. Lösung auf zirka 3 ml eingeengt. Nach einiger Zeit trat Kristallisation ein. Das *Plumieridsäurepräparat I* zeigte im *Kofler* einen Zersp. von 220 bis 225°.

[3] Die Versuche wurden von *G. Eisner* durchgeführt.

Äquivalentgewicht: Gef. 452; 458,8; 460,8. $[\alpha]_D = -117°$; $c = 0{,}91$ (in Wasser).

Die Methoxylbestimmung ergab aber 0,97%; 1,59%; 1,22%.

Die Methoxylbestimmung des verwendeten Plumierids ergab einen Wert von 6,58% OCH_3.

Die bei diesem Präparat gefundenen beträchtlichen Methoxylwerte erschienen uns auffällig, so daß wir einen zweiten Versuch unter den gleichen Bedingungen ansetzten. Bei diesem trat die Kristallisation der Plumieridsäure schon während des Einengens der äthanol. Lösung ein. Dieses *Plumieridsäurepräparat II* zeigt im *Kofler*-Apparat einen Zersp. von 225 bis 229°.

Äquivalentgewicht: Gef. 460,2; 461,5. $[\alpha]_D = -118{,}3$; $c = 0{,}80$ (in Wasser).

Die Methoxylbestimmung ergab 0,164%.

b) Hier konnten wir das Reaktionsprodukt nur in schlecht ausgebildeten Kristallen aus der alkohol. Lösung gewinnen. Es zeigte auch leichtere Löslichkeit in Äthanol. Der schwerer lösliche Anteil ergab ein Äquivalentgewicht von 473, der leichter lösliche ein solches von 347. Die längere Alkalibehandlung führt also zu einer weiteren Veränderung der Plumieridsäure, deren Art wir aber wegen Materialmangels nicht weiter untersuchen konnten.

Aufarbeitung des Verseifungsansatzes B:

Nach der Ausfällung der Ba^{++}-Ionen und der Filtration des $BaSO_4$ wurde die wäßr. Lösung eingeengt, mit Dioxan versetzt, wobei keine Fällung entstand. Die Wasser-Dioxan-Lösung wurde abgedampft und der Rückstand mit kaltem Alkohol versetzt, wobei Kristallisation eintrat. Das erhaltene Produkt war völlig farblos und ergab folgende Äquivalentgewichte: 497; 490,6; 490,5.

$[\alpha]_D = -123°$; $c = 0{,}954$ (in Wasser); $OCH_3 = 1{,}35\%$.

Zur Entfernung des, wie aus dem Methoxylwert zu schließen war, in der Plumieridsäure enthaltenen nicht verseiften Plumierids wurde das Präparat in wenig heißem Wasser gelöst. Es fielen in der Kälte schön ausgebildete Kristalle aus, deren Methoxylgehalt stark abgenommen hatte. Es wurde ein Äquivalentgewicht von 453,8 gefunden bei einem Methoxylgehalt von 0,46%. Dieses Produkt wurde neuerlich aus Wasser umgelöst, wobei Kristalle erhalten wurden, die kein Alkoxyl mehr enthielten. Das Äquivalentgewicht betrug 462, bei einem Schmp. von 231 bis 233° (Zers.).

$C_{20}H_{26}O_{12}$. Ber. C 52,38, H 5,72.
$C_{20}H_{24}O_{12}$. Ber. C 52,61, H 5,30.
$C_{18}H_{22}O_{11}$. Ber. C 52,17, H 5,31.

Gef. C 52,84, H 5,00.

Wir kommen also auch auf Grund unserer Versuche, besonders der Untersuchung des durch die Verseifungsmethode B gewonnenen Plumieridsäurepräparats zum Schluß, daß die Formel des Plumierids nicht die von *K. Geiger* vorgeschlagene $C_{19}H_{24}O_{11}$ sein kann, sondern nur mehr die Auswahl zwischen $C_{21}H_{26}O_{12}$ und $C_{21}H_{28}O_{12}$ offen steht.

Die Polymerisation des N-Vinylpyrrolidons.

(Kurze Mitteilung.)

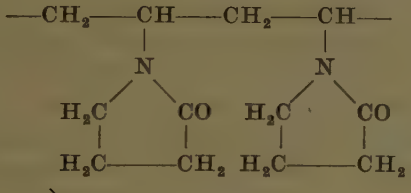
Von

J. W. Breitenbach und **A. Schmidt.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 30. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Poly-N-Vinylpyrrolidone beanspruchen ein besonderes Interesse, da sie in gewissem Sinne einen Übergang von den hochmolekularen Polymerisaten zu den Polypeptiden bilden. Die makromolekulare Kette ist zwar eine reine C—C-Kette, doch befindet sich an jeder Ketteneinheit ein Lactamring



der ja die Gruppierung N—CO enthält.

Wir haben die Kinetik der Bildung dieser Stoffe untersucht und teilen kurz unsere wichtigsten Ergebnisse mit.

1. Reines flüssiges N-Vinylpyrrolidon (NVP) zeigt nur eine geringe Neignng zur Polymerisation; immerhin ist sie bei höheren Temperaturen gut meßbar. Die Anfangsgeschwindigkeit und der mittlere Polymerisationsgrad[1] der Polymerisate betragen bei

140° C	0,026%/h	$\bar{P}$ 440
160° C	0,18%/h	$\bar{P}$ 300
180° C	0,60%/h	$\bar{P}$ 250

2. Bei niedrigeren Temperaturen wird Polymerisation durch Verbindungen, die in Radikale zerfallen, wie Peroxyde und aliphatische Azoverbindungen, hervorgerufen. Bei Anregung mit α-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) ist die Polymerisationsgeschwindigkeit der *Wurzel* aus der Konzentration des AIBN proportional. Die Temperaturabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit zwischen 20 und 50° C gehorcht nur näherungsweise der *Arrhenius*-Gleichung. Bei $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ Molen AIBN

[1] Die mittleren Polymerisationsgrade wurden aus Viskositätsmessungen in Methanol berechnet nach

$$\log \bar{P} = 4{,}62 + 1{,}47 \log [\eta], \quad [\eta] \text{ in l/g.}$$

Vgl. *H. P. Frank* und *B. Levy*, J. Polymer. Sci. im Druck.

auf ein Mol NVP ist die Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation bei

50° C 5,7%/h
45° C 2,8%/h
40° C 1,0%/h
35° C 0,4%/h
30° C 0,23%/h
25° C 0,08%/h
20° C 0,018%/h

Das entspricht etwa der Gleichung $\log(\%/h) = 24{,}5 - 7670/T$. Die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalles von AIBN in NVP-Lösung ist bei 50°

$$k_0 = 0{,}0106\ h^{-1}.$$

3. Der mittlere Polymerisationsgrad (1) der Polymerisate ist nur sehr wenig von der Konzentration des AIBN abhängig. Er steigt z. B. bei Polymerisation bei 20° C nur von etwa 2500 ($1 \cdot 10^{-3}$ Mole AIBN/Mol NVP) auf etwa 2600 ($0{,}25 \cdot 10^{-3}$ Mole AIBN/Mol NVP). Der mittlere Polymerisationsgrad ist nicht mit der kinetischen Kettenlänge identisch, sondern hauptsächlich bestimmt durch das Gegeneinanderspiel von Wachstums- und Übertragungsreaktion zwischen wachsender Kette und Monomerem. In der gleichen Richtung deutet auch die Tatsache, daß bei 50° und $1 \cdot 10^{-3}$ Molen AIBN auf 1 Mol zersetzte Azoverbindung 5 Mole Polymeres gebildet werden (dagegen z. B. bei der Styrolpolymerisation durch AIBN nur 0,72 Mol Polymeres auf 1 Mol AIBN).

4. Auch die Temperaturabhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades ist gering. Mit $0{,}25 \cdot 10^{-3}$ Molen AIBN/Mol NVP steigt er von etwa 2300 bei 50° nur auf 2600 bei 20°. Das bedeutet, daß die Aktivierungsenergie der Übertragungsreaktion nur wenig größer als die der Wachstumsreaktion ist (im Gegensatz etwa zu den Verhältnissen beim Vinylchlorid).

5. In Berührung mit Phosphorpentoxyd wird NVP bei Raumtemperatur in langsamer Reaktion dimerisiert. Es handelt sich dabei offenbar um eine echte heterogene Katalyse, da sehr große Mengen NVP ohne merklichen Verbrauch des Phosphorpentoxyds umgesetzt werden können.

Eine ausführliche Veröffentlichung wird später erfolgen.

Wir danken der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen, für die Überlassung des N-Vinylpyrrolidons.

Über das Molekülspektrum des Cyclopentans.

(Berechnung der Normalschwingungsfrequenzen.)

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Voetter und H. Tschamler.

Aus dem Institut für Verfahrenstechnik der Technischen Hochschule Wien und dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 5. Mai 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Nimmt man *Cyclopentan* als *ebenes* und *regelmäßiges* 5-Massen-Modell an, so ergibt sich nach der Symmetrie D_{5h} folgende Einordnung der Normalschwingungen:

Rasse	C_5	σ_h	Auswahl		Abzählung
			Raman	U-rot	
A_1'	sym.	sym.	p	ia	1
E_1'	2 cos 72°	sym.	v	a	1
E_2'	2 cos 144°	sym.	dp	ia	2

Mit R als innere Koordinaten (vgl. Abb. 1), k_1 als Valenzkraftkonstante (dyn . cm^{-1}), k_{11} als Wechselwirkung benachbarter Valenzen (dyn . cm^{-1}), k_2 als Valenzwinkelkraftkonstante (dyn . cm), k_{22} als Wechselwirkung benachbarter Winkel (dyn . cm) und k_{12} als Wechselwirkung benachbarter Valenzen und Winkel (dyn) lautet dann der Potentialansatz:

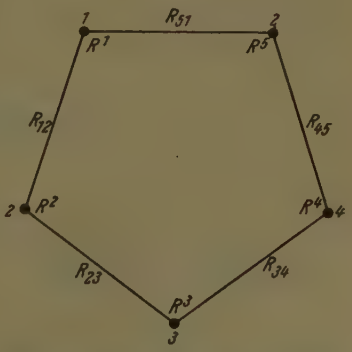


Abb. 1. Spezielle Bezeichnung der inneren Koordinaten R. (R_{ij}... Änderung des Atomabstandes; R^i... Änderung des Valenzwinkels.)

$$
\begin{aligned}
2V = {} & k_1 [(R_{12})^2 + (R_{23})^2 + (R_{34})^2 + \\
& + (R_{45})^2 + (R_{51})^2] + \\
& + k_2 [(R^1)^2 + (R^2)^2 + (R^3)^2 + (R^4)^2 + \\
& (R^5)^2] + 2\, k_{11} (R_{12} R_{23} + R_{23} R_{34} + \\
& + R_{34} R_{45} + R_{45} R_{51} + R_{51} R_{12}) + \\
& + 2\, k_{22} (R^1 R^2 + R^2 R^3 + R^3 R^4 + R^4 R^5 + R^5 R^1) + \\
& + 2\, k_{12} [R_{12} (R^1 + R^2) + R_{23} (R^2 + R^3) + R_{34} (R^3 + R^4) + \\
& + R_{45} (R^4 + R^5) + R_{51} (R^5 + R^1)].
\end{aligned}
$$

Durch Einführung der Symmetriekoordinaten (S_i) mit der Normierung $R_{12} \equiv 1$ und $R^1 \equiv 1$ spaltet die Säkulargleichung gemäß den einzelnen Rassen auf:

$$A_1'\colon\ S_1 = R_{12} + R_{23} + R_{34} + R_{45} + R_{51},$$
$$S_2 = R^1 + R^2 + R^3 + R^4 + R^5 \equiv 0.$$

$$E_1'\colon\ S_3 = R_{12} + R_{51} - \frac{1}{2\,(1-\cos\alpha)}\,(R_{23} + R_{45}) - \frac{2}{1-2\cos\alpha}\,R_{34},$$
$$S_4 = R^1 - R_{34}\cdot 2\cdot\cos\frac{\alpha}{2} \equiv 0, \text{ usw.}$$

$$E_2'\colon\ S_5 = R_{12} + R_{51} - 2\cdot(1-\cos\alpha)\cdot(R_{23} + R_{45}) + 2\cdot(1-2\cos\alpha)\cdot R_{34},$$
$$S_6 = R^1 - \frac{1-2\cos\alpha}{2}\,(R^2 + R^5) - \cos\alpha\cdot(R^3 + R^4).$$

Von den entarteten Rassen sind nur jeweils die Symmetriekoordinaten der zu einer der σ_v des Moleküls *symmetrischen* Schwingungen angegeben. Damit ergeben sich für die $\mathfrak{G}$- und $\mathfrak{F}$-Matrizen der einzelnen Rassen:

Rasse	$\mathfrak{G}$-Matrix
A_1'	$2\,\mu\,(1+\cos\alpha)$
E_1'	$2\,\mu\sin^2\alpha$
E_2'	$\begin{pmatrix} \frac{5}{2}\,\mu & -s\,\mu\sin\alpha\,(1+\cos\alpha) \\ -s\cdot\mu\cdot 2\sin\alpha\,(3-2\cos\alpha) & \frac{5}{2}\,s^2\,\mu\,(3-2\cos\alpha) \end{pmatrix}$

Rasse	$\mathfrak{F}$-Matrix
A_1'	$k_1 + 2\cdot k_{11}$
E_1'	$(k_1 + a^2\cdot k_2) - 2\cos\alpha\,(k_{11} + a^2\,k_{22}) - a\cdot k_{12}\,(2-4\cos\alpha)$
E_2'	$\begin{pmatrix} k_1 - (1-2\cos\alpha)\cdot k_{11} & \frac{1+2\cos\alpha}{2}\cdot k_{12} \\ 2\cdot k_{12} & k_2 - (1-2\cos\alpha)\cdot k_{22} \end{pmatrix}$

wobei

$$\mu = \frac{1}{m}; \qquad s = \frac{1}{r} \qquad \text{und} \qquad a = 2\cdot s\cdot\cos\frac{\alpha}{2}$$

ist (m ... Masse $= |CH_2| = 14$; r ... C—C-Valenzabstand $= 1{,}54$ Å; α ... C—C—C-Valenzwinkel $= 108°$).

Die Frequenzen errechnen sich dann aus:

$$|\mathfrak{G} \cdot \mathfrak{F} - \mathfrak{F} \cdot \lambda| = 0 \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{4\,\pi^2\,\nu^2}{c^2}.$$

Für *Cyclopentan* erhält man, mit oben angegebenen numerischen Werten für r, α und $\mu = \frac{6{,}023}{14}$, als Gleichungen für die einzelnen λ_i:

$$\lambda_1 = 0{,}5945\,(k_1 + 2 \cdot k_{11}),$$

$$\lambda_2 = 0{,}7783\,k_1 + 0{,}4536\,k_2 + 0{,}4810\,k_{11} - 1{,}9227\,k_{12} + 0{,}2803\,k_{22},$$

$$\lambda_3 + \lambda_4 = 1{,}0756\,k_1 + 1{,}6408\,k_2 - 1{,}7403\,k_{11} - 0{,}7344\,k_{12} - 2{,}6550\,k_{22},$$

$$\lambda_3 \cdot \lambda_4 = 1{,}4119\,k_1\,k_2 - 2{,}2845\,(k_1\,k_{22} + k_2\,k_{11}) + 3{,}6963\,k_{11}\,k_{22} - 0{,}5394\,(k_{12})^2.$$

Aus den λ_i erhält man die Wellenzahlen ν_i mittels der Beziehung: $\nu_i = 10^3 \sqrt{0{,}2815 \cdot \lambda_i}\ (\mathrm{cm}^{-1})$.

Sind die Kraftkonstanten k_1, k_2, k_{11}, k_{22} und k_{12} gegeben, so können die 4 *ebenen* Gerüstfrequenzen des *Cyclopentans* mit obigen Formeln berechnet werden. Es können aber auch aus verschiedenen, zunächst möglichen Zuordnungen experimentell gefundener Frequenzen die Kraftkonstanten berechnet und durch Vergleich der erhaltenen Werte mit den von anderen ähnlichen Modellsubstanzen bekannten Kraftkonstanten Rückschlüsse auf die richtige Zuordnung gezogen werden.

Die spezielle Diskussion über die verschiedenen vorliegenden Frequenzzuordnungen beim *Cyclopentan* erfolgt in einer eigenen Arbeit.

Radioaktives Tabakmosaikvirus.

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Schönfellinger und **E. Broda.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium und dem II. Physikalischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 13. Mai 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1952.)

Wir haben am Kohlenstoff markiertes Tabakmosaikvirus (TMV) hergestellt, indem infizierte Blätter von Nicotiana tabacum zur Assimilation von Radiokohlensäure veranlaßt wurden.

Die Tabaksamen wurden im März 1951 im Glashaus ausgesät, die Pflänzchen im Mai ins Freie versetzt und im Juni infiziert, indem das Blatt feucht mit einem Schleifmittel aufgerauht und dann mit einem Gazebausch, getränkt mit Viruslösung in Puffer (m/100 Phosphat, pH = 7), gerieben wurde. Nach 4 Wochen waren die Veränderungen an den Pflanzen mit freiem Auge sichtbar.

Die Photosynthese wurde im Oktober an Blättern (Oberfläche zirka 2×300 qcm), die vorher 24 Stdn. mit schwarzem Papier verhüllt worden waren, in einer Kammer[1] von 500 ccm Volumen in künstlichem Licht durchgeführt. Die Aufnahme der Kohlensäure war innerhalb 24 Stdn. praktisch vollständig. Die Blätter wurden sodann bei $-20°$ C aufbewahrt und auf Virus aufgearbeitet. Die Aufarbeitung erfolgte durch Extraktion des homogenisierten Blattes mit Pufferlösung in der Kälte und mehrfache isoelektrische Fällung[2]. Das TMV kristallisierte in den charakteristischen Nadeln[3]. Bei seiner Prüfung durch Elektrophorese nach *Tiselius* war mit einer Empfindlichkeit von 1 bis 2% keinerlei Fremdeiweiß nachzuweisen.

Zur Bestimmung der Aktivitäten des TMV wurde es in einem Ofen nach *Pregl-Roth* in Halbmikroausführung verbrannt. Das CO_2 wurde mit flüssiger Luft ausgefroren[4] und in ein Gas-*Geiger*-Zählrohr[5] übergeführt. In jedem Versuch wurde die Aktivität des TMV mit der des Rückstandes R verglichen, der bei der Extraktion des Blattes mit der Pufferlösung hinterbleibt. Das Gewicht von R entsprach zirka 5% des Gewichtes des frischen Blattes. Die Aktivitäten von R waren allerdings so groß, daß sie direkt an der festen Probe in dicker Schicht mit einem Glimmerfenster-Zählrohr bestimmt werden konnten. Ein experimenteller Vergleich ergab, daß die Zählausbeute in dieser Anordnung um einen Faktor 1,34 R kleiner war als im Gaszählrohr, wenn R das Gewicht der festen Probe in mg bezeichnet. Die Ausbeute des Gaszählrohres soll erst genau bestimmt werden; wir schätzen sie grob auf 50%.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Darin bedeuten: (1) Nummer des Versuches, (2) Dauer der Photosynthese (Tage), (3) Menge CO_2 angeboten (mg), (4) spezifische Aktivität des CO_2 (μC/mg) (nominell), (5) Gesamtaktivität des CO_2 [Produkt (3) $\times$ (4)], (6) Gewicht des Rückstandes R (mg), (7) gemessene Aktivität von R (Stöße/Min.), (9) Gewicht des Virus (mg), (10) spezifische Aktivität des Virus (Stöße/mg $\cdot$ Min.), (11) Gesamtaktivität des Virus (Stöße/Min.) [Produkt (9) $\times$ (10)], (12) Verhältnis des Virusgewichtes zum Rückstandsgewicht [Quotient (9)/(6)]. Zu beachten ist, daß (7) mit dem Fensterzählrohr, (10) aber mit dem Gaszählrohr gemessen ist. Für Vergleichszwecke müssen also die Werte unter (7) mit dem Faktor 1,34 R multipliziert werden. Dies ist in (8) geschehen. In (13) wird das Verhältnis der spezifischen Aktivitäten von Virus und Rückstand gegeben [(11)/(8) (12)].

---

[1] *M. Calvin, C. Heidelberger, J. Reid, B. Tolbert* und *P. Yankwich*, Isotopic Carbon. New York. 1948.

[2] *B. Commoner, F. L. Mercer, P. Merrill* und *A. Zimmer*, Arch. Biochem. **27**, 271 (1950).

[3] *W. M. Stanley*, Science (New York) **81**, 644 (1935).

[4] *O. Feldstein, H. Schönfellinger* und *E. Broda*, unveröffentlicht.

[5] *O. Feldstein* und *E. Broda*, Nature (London) **168**, 599 (1951).

Tabelle 1.

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
3	67	0,123	8,1	820	1000	$1{,}1 \cdot 10^6$	1,6	270	430	0,0020	0,20
3	68	0,123	8,2	550	1250	$0{,}9_3 \cdot 10^6$	13,7	660	9000	0,0249	0,39
1	112	0,433	48,6	710	4200	$4{,}0 \cdot 10^6$	17,2	9	150	0,0243	0,002
1	101	0,433	43,8	540	3850	$2{,}8 \cdot 10^6$	9,6	3100	30000	0,0178	0,60
3	101	0,433	43,8	890	3800	$4{,}5 \cdot 10^6$	7,2	2400	17000	0,0081	0,47
3	101	0,433	43,8	930	3500	$4{,}4 \cdot 10^6$	20,4	1100	22000	0,0219	0,23

Die Aktivitäten der Virusproben zeigten keine Abnahme, wenn sie nochmals in Pufferlösung aufgelöst wurden, die Lösungen mit einem großen Überschuß an inaktiver Glukose versetzt wurden und dann das Virus isoelektrisch gefällt wurde. Offenbar kann etwa adsorbierter Zucker zur gemessenen Aktivität des TMV nicht merklich beitragen.

Das aktive TMV soll nun zu Stoffwechselversuchen Verwendung finden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* und Herrn Prof. Dr. *E. Schmid* für ihr förderndes Interesse, Frau Dr. O. *Feldstein* für Zusammenarbeit bei den Aktivitätsbestimmungen, Herrn Doz. Dr. *W. Auerswald* für die elektrophoretische Prüfung, Herrn Prof. Dr. *K. M. Smith*, Cambridge, für Übersendung der TMV-Muttersubstanz, Herrn Hofrat *Matschkal* für Hilfe bei der Tabakzüchtung und der Österreichischen Akademie der Wissenschaften für Gewährung von Mitteln aus der *Treitl*-Stiftung zum Bau des Zählgerätes.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Kleinert, Th. Über Ligninhydrierung mittels Cyclohexanols 623

Klemm, W., unter Mitarbeit von **H. Spitzer, W. Lingenberg** und **H.-J. Junker.** Dichtemessungen an geschmolzenem Germanium und Tellur 629

Schmitz-Dumont, O. und **A. Hildegard Schulz.** Über die Systeme Alkalidititanat-Alkalifluorid 638

Hüttig, G. F. und **O. Theimer.** Gasadsorption bei hohen Drucken 650

Vidmajer, A. Tränkwerkstoffe aus Eisen und Kupfer 664

Wessely, F., K. Schlögl und **G. Korger.** Versuche zur Synthese von Poly-ornithinen 678

Kuhn, H. und **R. Daxner.** Zur Darstellung von fettaromatischen Ketonen 689

Abel, E. Über den Mechanismus der Oxalsäure-Permanganat-Reaktion und über die sogenannte „aktive Oxalsäure" 695

Skrabal, A. Reaktionskinetische Kuriosa 710

Klamann, D. Über eine Methode zur Analyse von Säurechloriden 719

Breitenbach, J. W. und **A. Schindler.** Polymerisationskinetische Versuche mit α-Azoisobuttersäurenitril und Benzoylperoxyd an Styrol zur Aufklärung der Geschwindigkeit von Start- und Übertragsreaktion 724

Konopik, N. und **K. Szlaczka.** Über die Reduktion alkalischer As(V)-haltiger Lösungen 731

Michl, H. Über Papierionophorese bei Spannungsgefällen von 50 V/cm 737

Kuffner, F. und **W. Seifried.** Über hochverzweigte aliphatische Verbindungen. (II. Mitt.) 748

Schönfeld, T. und **M. Reinharz.** Ionenaustauschfähigkeit und Durchschlagsfestigkeit von Papier 753

Petuely, F. und **H. F. Bauer.** Zur Konstitution der Ascorbinsäure und der Reduktone 758

Petuely, F. Zur Chemie der Osone 765

Patzak, R. und **L. Neugebauer.** Über polarographische Untersuchungen von Cumarinen. II 776

Kratzl, K. und **H. Tschamler.** Ultrarotspektren von Holz und unlöslichen Ligninen 786

Kratzl, K. und **M. Nelböck-Hochstetter.** Die Synthese der β-d-Glukoside des Vanillinsäurediäthylamids und des Vanillinsäurepiperidids 792

Riemschneider, R. Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen und verwandten Verbindungen. VI 802

Abel, E. Mechanismus und Kinetik der Oxydation von Jodion durch Sauerstoff 818

Riemschneider, R. Über die Kondensation von Mesitylen und Chloral. (Kurze Mitt.) 828

Wessely, F., K. Geiger und **F. Kallab †.** Zur Kenntnis des Plumierids. (Kurze Mitt.) 830

Breitenbach, J. W. und **A. Schmidt.** Die Polymerisation des N-Vinylpyrrolidons. (Kurze Mitt.) 833

Voetter, H. und **H. Tschamler.** Über das Molekülspektrum des Cyclopentans. (Kurze Mitt.) 835

Schönfellinger, H. und **E. Broda.** Radioaktives Tabakmosaikvirus. (Kurze Mitt.) 837

SEP 5 1952

SPRINGER-VERLAG IN WIEN I

Soeben erschien:

Grundlegende Operationen der Farbenchemie

Von

Dr. **H. E. Fierz-David** und Dr. **L. Blangey**
Professor an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
Professor an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

Achte, zum Teil vermehrte Auflage

Mit 57 Textabbildungen und 21 Tabellen auf 24 Tafeln
XXIV, 416 Seiten. 1952
Ganzleinen S 295.—, DM 59.—. $ 14.10, sfr. 61.30

Die achte Auflage des bekannten Buches bringt einige Verbesserungen und Erweiterungen. Die neuen Vorschriften betreffen unter den Zwischenprodukten die 1.5-Naphthalinindisulfosäure, die 1.5-Naphtholsulfosäure, die 1-Amino-2-äthoxynaphthalin-6-sulfosäure (Äthoxy-Cleve-Säure) und die 1.8-Aminonaphthol-4.6-disulfosäure (K-Säure), letztere auch als Beispiel einer katalytischen Reduktion mit Wasserstoff und Nickel. Als Farbstoffe sind neu aufgenommen das Heliobordeaux BL, das Indigosol O 4B und die Phthalcyanine.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas

Fondé en 1882 par
W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder et A. C. Oudemans

Herausgegeben von der Niederländischen Chemischen Gesellschaft

Das „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas" nimmt zum Abdruck im allgemeinen nur Mitteilungen von Mitgliedern der Niederländischen Chemischen Gesellschaft, die gleichzeitig Bezieher des Recueil sind, an. Um Mitglied dieser Gesellschaft zu werden, wende man sich an das Sekretariat: Lange Voorhout 5, Hag.

Das Recueil enthält in deutscher, englischer oder französischer Sprache verfaßte Arbeiten und erscheint möglichst alle Monate (am 15. jedes Monates) außer im September in Heften von wechselndem Umfang. Man abonniert bei D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij 1e Weteringplantsoen 8, Amsterdam, und bei allen Buchhandlungen der Niederlande und des Auslandes. Der Bezugspreis beträgt 25.— Gulden für die Niederlande und 26.50 Gulden für das Ausland. Der Verfasser erhält 75 Sonderabdrucke seiner Arbeit kostenlos.

Bureau der Redaktion: Lange Voorhout 5, Hag.

Printed in Austria